

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE.

PARIS. — IMPRIMERIE DE L. MARTINET, RUE MIGNON, 2.

TRAITÉ
DE
CHIMIE GÉNÉRALE

COMPRENANT

LES APPLICATIONS DE CETTE SCIENCE

A L'ANALYSE CHIMIQUE, A L'INDUSTRIE,
A L'AGRICULTURE
ET A L'HISTOIRE NATURELLE

PAR

J. PELOUZE
Membre de l'Institut,
président de la Commission des monnaies,

E. FREMY
Professeur de chimie à l'École polytechnique
et au Muséum d'histoire naturelle.

DEUXIÈME ÉDITION.

TOME TROISIÈME.

PARIS
LIBRAIRIE DE VICTOR MASSON
17, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1854

TRAITÉ
DE
CHIMIE GÉNÉRALE.

MÉTAUX.
(SUITE.)

NICKEL.

ÉQUIVALENT : Ni = 369,75.

Historique.

En 1751, Cronstedt découvrit le nickel dans un minéral appelé *kupfernickel*, qu'on avait pris pour un minerai de cuivre, et dont on avait essayé vainement de retirer du cuivre.

Bergmann publia, en 1775, un travail complet sur le nickel.

Propriétés.

Le nickel est d'un blanc d'argent quand il ne contient pas de cobalt. Il est inaltérable à l'air, ductile, malléable, et presque aussi réfractaire que le manganèse. Le charbon, en s'unissant au nickel, en augmente la fusibilité. La densité du nickel est 8,279 ; elle devient 8,666 quand le métal a été forgé. Le nickel, préalablement chauffé, brûle dans l'oxygène comme le fer; il se dissout lentement dans l'acide sulfurique concentré et dans les acides chlorhydrique et azotique.

Le nickel est magnétique; une température de 250° suffit pour lui faire perdre cette propriété.

Si les mines de nickel étaient plus abondantes, ce métal serait employé dans l'industrie, parce qu'il jouit de toutes les propriétés qui peuvent rendre un métal utile ; on le fait entrer dans la composition d'un alliage connu sous le nom de *packfong*, qui imite l'argent et qui est formé de 50 de cuivre, de 25 de nickel et 25 de zinc.

On obtient le nickel fondu sous forme de culot, en réduisant le protoxyde de nickel au feu d'une bonne forge, dans un creuset brasqué.

Le nickel du commerce n'est jamais pur. Voici la composition de trois échantillons de ce métal :

	NICKEL d'Allemagne.	NICKEL d'Allemagne.	NICKEL d'Angleterre.
Nickel	56,25	54,60	73,30
Cobalt	»	»	22,10
Cuivre	27,50	30,10	traces.
Fer	12,55	11,30	1,60
Arsenic	»	traces.	»
Alumine	»	»	2,50
Résidu siliceux	3,70	4,00	0,50
	100,00	100,00	100,00

(M. Lassaigne.)

COMBINAISONS DU NICKEL AVEC L'OXYGÈNE.

Le nickel forme, avec l'oxygène, les composés suivants :

Protoxyde. . . . . NiO ;
Sesqui-oxyde . . . . Ni^2O^3 ;
Peroxyde . . . . Composition inconnue.

PROTOXYDE DE NICKEL. NiO.

Ni	369,75	78,71
O	100,00	21,29
	469,75	100,00

On obtient cet oxyde à l'état d'hydrate en précipitant un sel de nickel par un excès de potasse ou de soude.

Le carbonate de nickel, dissous dans un excès d'ammoniaque, laisse déposer, par l'évaporation, une poudre verte cristalline, dont la composition est représentée par NiO,HO.

L'oxyde de nickel anhydre s'obtient par la calcination de l'azotate ou de l'hydrocarbonate de nickel. Il contient ordinairement une petite quantité de sesqui-oxyde dont on peut le débarrasser en le soumettant, à 100° environ, à l'action d'un courant d'hydrogène. (M. Erdmann.)

L'oxyde de nickel a une couleur d'un gris cendré quand il est anhydre ; il n'est pas magnétique ; son hydrate est toujours d'un vert-pomme. Il est insoluble dans la potasse et la soude, mais se dissout dans l'ammoniaque, et forme ainsi une liqueur d'un beau bleu. La potasse, la baryte et la strontiane précipitent l'oxyde de nickel de cette dissolution.

L'oxyde de nickel peut être précipité dans certains cas par l'ammoniaque : ainsi, lorsqu'on verse un excès d'ammoniaque dans un sel de nickel qui contient d'autres sels métalliques, il se forme un précipité qui retient toujours du nickel. On ne doit donc pas employer l'ammoniaque pour séparer complétement l'oxyde de nickel des autres oxydes insolubles dans ce réactif.

L'oxyde de nickel peut se combiner avec un certain nombre d'oxydes métalliques ; il joue le rôle d'acide avec les bases fortes, et le rôle de base avec les oxydes peu énergiques, comme l'alumine, le peroxyde de fer, etc.

Le protoxyde de nickel est ramené à l'état de nickel métallique pur, lorsqu'on le soumet, à une température rouge, à l'action de l'hydrogène.

Le charbon réduit l'oxyde de nickel au feu de forge.

État naturel.

L'oxyde de nickel hydraté NiO,2HO est un minéral transparent, d'un vert-émeraude, qui a été trouvé récemment en Pensylvanie, où il accompagne d'ordinaire le fer chrômé.

On a rencontré, à la surface d'un échantillon de cuivre noir, du protoxyde de nickel cristallisé en octaèdres réguliers, microscopiques, opaques, d'un éclat métallique, non attirables à l'aimant, et d'une densité égale à 5,74. Ces cristaux étaient inattaquables par l'acide azotique, l'acide chlorhydrique et même par l'eau régale ; ils ne se dissolvaient que difficilement dans l'acide sulfurique bouillant. (M. Genth.)

SESQUI-OXYDE DE NICKEL. Ni^2O^3.

Ni^2	739,50	71,14
O^3	300,00	28,86
	1039,50	**100,00**

Le sesqui-oxyde de nickel est noir ; il se décompose par la chaleur en oxygène et en protoxyde de nickel ; les acides sulfurique et azotique le dissolvent en dégageant de l'oxygène, et produisent des sels de protoxyde

de nickel ; l'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de chlore : $Ni^2O^3 + 3HCl = 3HO + 2NiCl + Cl$.

L'ammoniaque décompose également le sesqui-oxyde de nickel ; il se dégage de l'azote, et le sesqui-oxyde est ramené à l'état de protoxyde ; $3Ni^2O^3 + AzH^3 = 6NiO + 3HO + Az$.

Le sesqui-oxyde de nickel doit donc être considéré comme un oxyde indifférent qui ne se dissout ni dans les acides ni dans les alcalis.

On prépare le sesqui-oxyde de nickel en soumettant l'azotate de nickel à une calcination modérée ; ou bien en faisant digérer l'hydrate de protoxyde de nickel avec du chlore ou avec un hypochlorite alcalin.

Lorsqu'on traite par un excès de chlore le carbonate de nickel tenu en suspension dans l'eau, on obtient un précipité de sesqui-oxyde et une dissolution qui, par l'ébullition, dégage du chlore et laisse précipiter du sesqui-oxyde de nickel hydraté, $Ni^2O^3,3HO$; il reste dans la liqueur un sel de protoxyde de nickel.

EROXYDE DE NICKEL.

On ne connaît pas encore exactement la composition de cet oxyde. Il a été obtenu en arrosant avec de l'eau oxygénée de l'hydrate de protoxyde de nickel ; sa couleur est d'un vert sale ; il est for peu stable. (M. Thenard.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE NICKEL.

Les sels de nickel sont tous à base de protoxyde ; ceux qui sont solubles ont une belle couleur verte. Les sels anhydres présentent une teinte jaune. Leur saveur est d'abord sucrée, puis âcre et métallique.

Les sels de nickel ont toujours une réaction acide ; ils ne sont précipités par aucun métal ; ils présentent avec les réactifs les caractères suivants :

Potasse. — Précipité vert-pomme inaltérable à l'air.

Ammoniaque. — Précipité vert, soluble dans un excès d'ammoniaque et produisant une liqueur d'un bleu légèrement violet. Cette dissolution est précipitée par la potasse.

Carbonate de potasse. — Précipité vert-pomme, insoluble dans un excès de réactif. Ce précipité est un carbonate basique et hydraté de protoxyde de nickel.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité vert-pomme, soluble dans un excès de réactif ; la dissolution est d'un bleu verdâtre.

Phosphate de soude. — Précipité blanc verdâtre, insoluble dans un excès de phosphate, soluble dans un excès d'acide phosphorique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc verdâtre.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune vert.

Tannin. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, légèrement soluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Cet acide ne précipite pas les sels acides de nickel, mais précipite complétement l'acétate de nickel, ou les autres sels de nickel en présence d'un acétate alcalin.

Tous les sels de nickel solubles sont décomposables par la chaleur : le sulfate est celui qui résiste le plus longtemps.

Les matières organiques, et principalement l'acide tartrique, empêchent l'oxyde de nickel d'être précipité par les alcalis, mais ne s'opposent pas à la précipitation des sels de nickel par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Les acides étendus d'eau ne dissolvent le sulfure de nickel qu'avec lenteur et en très faible proportion ; aussi les sels de nickel acides sont-ils précipités par la plus petite quantité d'un sulfure alcalin.

Le sulfhydrate d'ammoniaque dissout en partie le sulfure de nickel dont il a d'abord déterminé la précipitation, et produit une liqueur foncée qui laisse déposer, par l'exposition à l'air, un nouveau sulfure de nickel, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et qui paraît être un polysulfure.

Les sels de nickel sont précipités à chaud par l'hydrate de protoxyde de cobalt. Les sulfures hydratés de cobalt et de manganèse forment, lorsqu'on les met en contact avec les sels de nickel, un précipité de sulfure de nickel.

Le cyanure de potassium produit dans les sels de nickel un précipité soluble dans un excès de ce réactif.

Les dissolutions de nickel mises en contact avec du zinc métallique dégagent de l'hydrogène, et laissent précipiter des flocons verts d'hydrate de protoxyde de nickel ; la dissolution contient un sel double de nickel et de zinc.

Un excès de zinc en poudre décompose complétement le chlorure et le sulfate de nickel, en produisant un dégagement d'hydrogène, et un précipité noir qui paraît être un sous-oxyde de nickel. (M. Becquerel.)

On précipite toujours le nickel de ses dissolutions à l'état d'hydrate de protoxyde au moyen de la potasse : le précipité, lavé et calciné, donne du protoxyde de nickel qui n'est pas altéré par la calcination au contact de l'air.

CHLORURE DE NICKEL. NiCl.

Ni	369,75	45,48
Cl	443,20	54,52
	812,95	100,00

Ce corps peut être obtenu à l'état anhydre, en faisant passer un courant de chlore sec sur du nickel chauffé au rouge, ou en calcinant légèrement le chlorure hydraté. Il est volatil et se dépose en belles paillettes d'un jaune d'or ressemblant à l'or mussif; décomposé par l'hydrogène dans un tube de porcelaine, à une température rouge, il donne une masse cohérente et brillante de nickel métallique.

Le chlorure de nickel anhydre paraît d'abord insoluble, mais il se dissout dans l'eau par une ébullition prolongée; sa dissolution est d'un beau vert.

On obtient le chlorure de nickel hydraté en traitant l'oxyde ou le carbonate de nickel par l'acide chlorhydrique : la dissolution évaporée laisse déposer des cristaux d'un vert-émeraude qui s'effleurissent à l'air, et finissent par tomber en déliquescence.

Le chlorure de nickel anhydre absorbe l'ammoniaque et forme un sel ammonié qui a pour formule : $NiCl,3AzH^3$ (M. H. Rose). Ce sel, soumis à l'action de la chaleur, se décompose et laisse du nickel métallique.

On obtient le même composé anhydre cristallisé en octaèdres de couleur bleue, en dissolvant à chaud et à l'abri de l'air le chlorure de nickel dans l'ammoniaque caustique (M. Erdmann).

Le chlorure de nickel correspondant au sesqui-oxyde est à peine connu, et se décompose sous l'influence d'une faible chaleur.

BROMURE DE NICKEL. NiBr.

Ce composé ressemble beaucoup au chlorure; à l'état anhydre, il se présente sous la forme d'écailles jaunes brillantes. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; sa dissolution aqueuse laisse déposer des cristaux verts contenant 3 équivalents d'eau.

Le bromure de nickel se combine par voie sèche et par voie humide avec 3 équivalents d'ammoniaque.

IODURE DE NICKEL. NiI.

Ce corps cristallise avec 6 équivalents d'eau. Sa dissolution aqueuse, évaporée à siccité et légèrement chauffée, laisse, après avoir été reprise par l'eau, une poudre d'un rouge brun, dont une partie se redissout dans

l'iodure non altéré en lui communiquant une couleur d'un vert brun et une odeur d'iode. Le précipité brun qui se forme est un oxy-iodure qui a pour formule $NiI,(NiO)^3,15HO$. (M. Erdmann.)

L'iodure de nickel peut se combiner avec l'ammoniaque comme le chlorure et le bromure. Quand on dissout à chaud l'iodure de nickel dans l'ammoniaque caustique, on obtient des octaèdres bleus représentés par $NiI,3AzH^3$. L'iodure de nickel anhydre n'absorbe que 2 équivalents de gaz ammoniac.

CYANURE DE NICKEL. NiCy.

Le cyanure de nickel hydraté est un précipité vert-pomme qu'on obtient en traitant l'acétate de nickel par l'acide cyanhydrique, ou un sel quelconque de nickel par un cyanure alcalin. Ce précipité contient 3 équivalents d'eau, qu'il perd quand on le chauffe à 200°.

Le cyanure de nickel forme, avec les cyanures alcalins et alcalino-terreux, des composés cristallisables en prismes jaunes, dont la composition correspond à la formule MCy,NiCy. Les dissolutions de ces cyanures doubles forment dans les sels métalliques des précipités qu'on peut regarder comme des combinaisons du cyanure de nickel avec différents cyanures métalliques.

Le cyanure double de nickel et de potassium s'obtient en dissolvant le cyanure de nickel hydraté dans le cyanure de potassium, ou en chauffant au rouge sombre un mélange de cyanoferrure de potassium et de nickel métallique très divisé. (M. Wœhler.)

Le cyanure de nickel ne forme pas, avec le cyanure de potassium, de combinaison correspondante au cyanoferrure de potassium.

CYANOFERRURE DE NICKEL. Ni^2Cy^3Fe.

Ce composé s'obtient sous la forme d'un précipité blanc verdâtre quand on verse dans un sel de nickel une dissolution de cyanoferrure de potassium.

Le cyanoferrure de nickel récemment précipité se dissout dans l'ammoniaque; cette dissolution laisse déposer, au bout de quelques instants, un précipité composé de petites aiguilles d'un bleu violacé, qui se décomposent aisément en dégageant de l'ammoniaque. Leur composition est représentée par $Ni^2Cy^3Fe,5AzH^3,4HO$.

Quand on traite l'azotate de nickel ammoniacal par le cyanoferrure de potassium, on obtient un précipité blanc verdâtre, qui est une autre combinaison d'ammoniaque et de cyanoferrure de nickel; ce précipité se dissout dans l'ammoniaque en reproduisant la combinaison précédente.

Le cyanoferride de nickel se combine aussi avec l'ammoniaque; en

versant du cyanoferride de nickel dans de l'azotate de nickel ammoniacal il se forme un précipité d'un beau jaune, soluble dans un excès d'ammoniaque, et représenté par $Ni^3Cy^6Fe^2,2AzH^3,HO$. (M. A. Reynoso.)

SULFURES DE NICKEL.

Le nickel et le soufre se combinent directement par la voie sèche, en produisant un dégagement de lumière. Le sulfure de nickel se forme encore par l'action du soufre ou d'un mélange de soufre et de potasse sur les oxydes de nickel, à une température rouge; il est alors identique avec le sulfure de nickel natif.

On obtient le sulfure de nickel hydraté en faisant passer du gaz acide sulfhydrique dans la dissolution d'un sel neutre de nickel. Pour que la précipitation soit complète, on doit ajouter à la dissolution un excès d'acétate de soude. (Gay-Lussac.)

Le sulfure de nickel hydraté est d'un brun jaune foncé, presque noir; il est attaqué à chaud par l'acide chlorhydrique concentré, et se dissout en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le sulfate de nickel, décomposé au rouge par un courant d'hydrogène, laisse pour résidu un sous-sulfure de nickel Ni^2S. (M. Arfvedson.)

Il existe un bisulfure de nickel NiS^2 qu'on obtient en calcinant au rouge sombre un mélange de carbonate de nickel, de carbonate de potasse et de soufre. La masse, après avoir été lavée, laisse le bisulfure de nickel sous la forme d'une poudre d'un gris d'acier.

Quand on décompose à la température de 160° le chlorure de nickel par le persulfure de potassium, on obtient un sulfure de nickel d'un éclat métalloïde et d'une couleur jaunâtre, dont la composition correspond à la formule $Ni^3S^4 = NiS,Ni^2S^3$. (M. de Sénarmont.)

PHOSPHURE DE NICKEL. Ni^3Ph.

On prépare le phosphure de nickel en traitant à chaud le chlorure de nickel anhydre par l'hydrogène phosphoré. Le phosphore s'unit directement au nickel, à la température du rouge sombre, en produisant une masse d'apparence métallique, cassante, d'un blanc d'argent.

AZOTATE DE NICKEL. NiO,AzO^5.

NiO	469,75	41,04
AzO^5.	675,00	58,96
	1144,75	100,00

Ce sel est vert, très soluble dans l'eau, décomposable par la chaleur, et donne, suivant la température, du sesqui-oxyde de nickel ou du protoxyde. On l'obtient en dissolvant le nickel dans l'acide azotique.

L'azotate de nickel forme avec l'ammoniaque un composé soluble qui a pour formule : $NiO,AzO^5,(AzH^3)^2,HO$.

SULFATE DE NICKEL. NiO,SO^3.

NiO	469,75	48,44
SO^3	500,00	51,56
	969,75	100,00

On prépare ce sel en attaquant le nickel par l'acide sulfurique étendu, ou en dissolvant dans cet acide l'oxyde ou le carbonate de nickel.

Au-dessous de 15°, le sulfate de nickel cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans d'un vert-émeraude, contenant 7 équivalents d'eau ; entre 15 et 20°, ce sel affecte la forme d'octaèdres à base carrée, renfermant 6 équivalents d'eau de cristallisation.

Le sulfate de nickel cristallisé en prismes, exposé pendant quelque temps à l'action d'une douce chaleur, éprouve une modification remarquable; ses cristaux perdent leur transparence et se changent en un amas d'octaèdres à base carrée. (M. Mitscherlich.)

Le sulfate de nickel est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther; exposé à l'air, il perd son eau de cristallisation en devenant d'abord blanc, puis jaune.

Le sulfate de nickel forme des sels doubles cristallisables et solubles, en s'unissant aux sulfates alcalins. Le sulfate de nickel anhydre absorbe 3 équivalents de gaz ammoniac, et produit un sel ammonié qui a pour formule $NiO,SO^3,3AzH^3$.

Le sulfate de nickel, traité par l'ammoniaque liquide, donne naissance à des prismes bleus rectangulaires qui ont pour formule :



$NiO,SO^3,(AzH^3)^2,2HO$. (M. Erdmann.)

Il existe un sous-sulfate de nickel qu'on obtient sous la forme d'une poudre verte, insoluble dans l'eau, en précipitant le sel neutre en excès par la potasse, ou en le calcinant légèrement.

CARBONATES DE NICKEL.

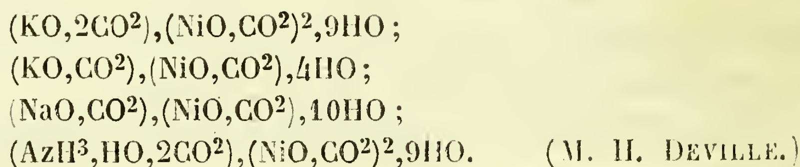
Le carbonate neutre de nickel s'obtient à l'état anhydre sous la forme d'une poudre cristaline d'un blanc verdâtre, composée de petits rhomboèdres transparents, quand on décompose à la température de 150° le chlorure de nickel par le carbonate de chaux ou le bicarbonate de soude. Il est inattaquable à froid par les acides chlorhydrique et azotique. (M. de Sénarmont.)

Quand on verse de l'azotate de nickel dans un grand excès de bicarbonate de soude, on obtient un précipité cristallin dont la composition doit être représentée par $NiO,CO^2,6HO$. (M. H. Deville.)

Le précipité vert-pomme qu'on obtient en versant un carbonate alcalin dans une dissolution d'un sel de nickel, est un sel basique hydraté, qui correspond par sa composition aux précipités qu'on produit, dans des circonstances semblables, avec les sels de zinc ou de cuivre. Le carbonate de nickel paraît se combiner en plusieurs proportions avec le protoxyde de nickel hydraté.

Le sous-carbonate de nickel est soluble dans un excès de carbonate alcalin : chauffé en vases clos, ce sel laisse un résidu de protoxyde de nickel ; calciné au contact de l'air, il se change en sesqui-oxyde. Il se combine avec l'ammoniaque.

Le carbonate neutre de nickel forme, avec les carbonates alcalins, les combinaisons suivantes :



$(KO,2CO^2),(NiO,CO^2)^2,9HO$;
$(KO,CO^2),(NiO,CO^2),4HO$;
$(NaO,CO^2),(NiO,CO^2),10HO$;
$(AzH^3,HO,2CO^2),(NiO,CO^2)^2,9HO$. (M. H. DEVILLE.)

PHOSPHATE DE NICKEL.

Ce composé est pulvérulent, d'un vert clair, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide phosphorique. Il forme avec le phosphate d'ammoniaque un sel double insoluble. On prépare le phosphate de nickel par double décomposition, ou en traitant le nickel métallique par une dissolution bouillante d'acide phosphorique.

ARSÉNIATE DE NICKEL.

Quand on décompose un sel de nickel par un arséniate alcalin, on obtient un précipité vert pâle d'arséniate de nickel $(NiO)^2,AsO^5$. Il est in-

soluble dans l'eau et soluble dans les acides; soumis à l'action de la chaleur, il perd son eau de cristallisation et devient d'un jaune clair.

Le minéral connu sous le nom de *nickelblüthe* est un arséniate de nickel hydraté : $(NiO)^2,AsO^5,8HO$.

ARSÉNITE DE NICKEL.

Ce composé ressemble beaucoup à l'arséniate. Il se dissout dans l'ammoniaque qui le laisse déposer sans altération. Soumis à l'action de la chaleur, il devient noir, dégage des vapeurs d'acide arsénieux et laisse un résidu vert d'arséniate de nickel basique.

BORATE DE NICKEL.

Le borate de nickel est un précipité vert pâle insoluble dans l'eau, soluble dans les acides. Quand on le fait fondre, il donne un verre d'un rouge hyacinthe.

CHROMATES DE NICKEL.

Le chromate neutre, obtenu en saturant de l'acide chromique par de l'oxyde de nickel hydraté, est un sel rouge, déliquescent, qui cristallise avec difficulté.

Le chromate basique est un précipité jaune brun, qu'on produit en traitant le chromate neutre par les alcalis, ou en précipitant une dissolution bouillante de sulfate de nickel par le chromate neutre de potasse. Il est représenté par la formule $(NiO)^4,CrO^3,6HO$ (MM. Malaguti et Sarzeaud.)

Quand on traite l'un des sels précédents par l'ammoniaque caustique, on obtient une poudre cristalline, d'un jaune verdâtre, dont la composition correspond à la formule $(NiO,CrO^3),3AzH^3,4HO$.

MINÉRAUX DE NICKEL.

On peut distinguer les espèces suivantes parmi les minéraux qui contiennent du nickel :

Oxyde ;
Sulfure ;
Proto-arséniure NiAs, ou *kupfernickel ;*
Bi-arséniure $NiAs^2$;
Arséniosulfure, ou *nickel gris ;*
Antimoniosulfure ;
Arséniate (*nickelblüthe*) ;
Arsénite ;
Silicate, ou *pimélite ;*
Alliage avec le fer, ou *fer météorique.*

KUPFERNICKEL. NiAs.

Ce corps est le minerai de nickel le plus abondant. Il est d'un gris rougeâtre métallique, ressemblant au cuivre ; il est amorphe, très fragile, il répand une odeur d'ail par le choc. Sa densité est 7,65. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas ; il se dissout rapidement dans l'acide azotique et l'eau régale, et se transforme par le grillage en un sous-arséniate de nickel, qui est vert.

Le kupfernickel est souvent mélangé au bi-arséniure de nickel, qui a pour formule : $NiAs^2$.

SPEISS.

On donne dans les arts le nom de *speiss* à une matière très fusible qui s'amasse au fond des creusets dans lesquels on fabrique le smalt. Le speiss peut être considéré comme un arséniosulfure de nickel ; il contient environ 49 pour 100 de nickel, 38 d'arsenic, 8 de soufre, et de petites quantités de cobalt, de cuivre et d'antimoine ; on trouve quelquefois le speiss cristallisé en octaèdres à base carrée ayant le même aspect que le kupfernickel. Le speiss sert en Allemagne à la préparation du nickel qui entre dans la composition du packfong.

EXTRACTION DU NICKEL.

Quelques pyrites de fer magnétiques contiennent environ 3 pour 100 de nickel ; on les exploite avec avantage dans certaines localités, et notamment en Suède ; elles fournissent un métal qui ne contient pas d'arsenic, et qui est par conséquent très propre à la fabrication du maillechort.

Le nickel se retire le plus souvent du kupfernickel ou du speiss. La séparation de ce métal d'avec l'arsenic présente souvent de grandes difficultés. On commence par réduire le minerai en poudre, et on le grille à plusieurs reprises, soit seul, soit avec du charbon, pour volatiliser la plus grande partie de l'arsenic. Il reste toujours après ces grillages une certaine quantité d'arsenic que l'on enlève par l'une des méthodes suivantes :

Première méthode.

On grille d'abord la mine seule avec précaution, pour qu'elle ne fonde pas, puis on la chauffe avec du charbon. Quand on a dégagé ainsi le plus possible d'arsenic, on fait dissoudre le résidu dans l'eau régale, de manière à transformer l'arsenic restant en acide arsénique. La liqueur est évaporée à sec ; on la reprend par l'eau, et on la précipite avec précaution par du carbonate de soude : on obtient d'abord un précipité blanc

d'arséniate d'antimoine; lorsque le précipité commence à se colorer, on ajoute dans la liqueur du perchlorure de fer, et l'on y verse de nouveau du carbonate de soude : il se forme alors de l'arséniate de peroxyde de fer qui est blanc; et quand tout l'arsenic est précipité, on voit apparaître l'hydrate jaune de peroxyde de fer. Lorsque la dissolution ne laisse plus déposer de précipité jaune par le carbonate alcalin, on est certain qu'elle ne contient plus que du cobalt et du nickel; en continuant à ajouter du carbonate de soude, on précipite les carbonates de cobalt et de nickel, que l'on peut séparer l'un de l'autre par l'une des méthodes que nous exposerons à la fin de ce volume. (M. Berthier.)

Deuxième méthode.

Cette méthode consiste à griller d'abord la mine, et à la mélanger avec du fer métallique; on fait dissoudre le tout dans l'eau régale; on évapore à sec; le résidu, repris par l'eau, laisse une grande quantité d'arséniate de peroxyde de fer.

La liqueur contient encore de l'arséniate de fer, que l'on précipite par une addition convenable de carbonate de soude; elle peut aussi retenir du cuivre, dont on détermine la précipitation au moyen de l'acide sulfhydrique. (M. Berthier.)

Troisième méthode.

Lorsque l'arséniure de nickel est pur, on en extrait facilement le nickel, en chauffant au rouge sombre, dans un creuset de Hesse, un mélange de 1 partie d'arséniure de nickel, de 3 parties de carbonate de potasse et de 3 parties de soufre. Le soufre se combine avec le nickel, l'arsenic et le potassium, et il se produit en même temps une certaine quantité de sulfate de potasse. La masse fondue et refroidie est grossièrement pulvérisée et traitée par l'eau, qui dissout le sulfate de potasse, l'excès de sulfure de potassium et du sulfarséniate de potassium, c'est-à-dire une combinaison soluble de sulfure d'arsenic et de sulfure de potassium. L'eau laisse une poudre cristalline, insoluble, douée de l'éclat métallique, qui consiste en sulfure de nickel complétement dépouillé d'arsenic. Pour convertir ce sulfure en sels de nickel purs, il suffit de le traiter par l'acide azotique ou par l'acide sulfurique : on peut aussi le transformer, par le grillage, en oxyde de nickel. (M. Woehler.)

Quatrième méthode.

On attaque dans une chaudière de plomb l'arséniure de nickel par un mélange de spath fluor et d'acide sulfurique. Il se forme du fluorure d'arsenic qui est volatil; on calcine ensuite la masse dans un creuset, afin de volatiliser l'excès d'acide sulfurique; il reste un sel de nickel qui ne contient plus de traces d'arsenic. (M. Liebig.)

Cinquième méthode.

Cette méthode, récemment perfectionnée par M. Bredberg, est employée à Klefva, en Suède, pour le traitement d'une pyrite magnétique contenant du cuivre et du nickel. Le minerai est d'abord grillé en tas, puis fondu dans un haut fourneau avec addition de quartz; la plus grande partie du fer passe dans les scories à l'état de silicate, comme dans le traitement des minerais de cuivre. On obtient ainsi une matte contenant environ 6 pour 100 de nickel, du cuivre, du fer et quelquefois un peu de soufre. Cette matte est réduite en une poudre grossière et grillée sur la sole d'un four à réverbère; on la soumet à une nouvelle fusion dans un haut fourneau, et l'on arrive, après un certain nombre de grillages et de fusions, à obtenir des mattes très riches en nickel. Le dernier produit de ces opérations est un alliage formé de 70 à 80 pour 100 de nickel, 18 à 22 de cuivre, 1,5 à 2,5 de fer. Cet alliage est réduit en petits fragments et versé dans le commerce sous le nom de *nickel cristallisé*. On peut en retirer du nickel pur par les méthodes qui servent à effectuer la séparation du nickel, du fer et du cuivre.

ALLIAGES DE NICKEL.

Le nickel s'allie facilement avec le plus grand nombre des métaux. Il existe des alliages naturels de nickel et de fer qui forment souvent la partie principale des aérolithes.

Les alliages ternaires de nickel, de zinc et de cuivre sont très employés dans les arts sous les noms de *maillechort*, *argentan*, *packfong*, etc. (Voyez Alliages de cuivre.)

On produit un amalgame de nickel en faisant digérer dans un vase fermé un amalgame de 1 partie de zinc et 6 parties de mercure avec une dissolution acide de chlorure de nickel, à laquelle on ajoute un excès d'ammoniaque, de manière à redissoudre le précipité. Le zinc entre en dissolution en dégageant de l'hydrogène; le nickel devenu libre s'unit au mercure, et lorsque tout dégagement de gaz a cessé, on obtient un amalgame de nickel sous la forme d'une masse dure, grisâtre, magnétique, qu'on purifie en la faisant bouillir pendant quelques instants avec de l'acide sulfurique étendu, qui dissout une petite quantité de zinc qu'elle retient encore. (M. Damour.)

La même méthode permet de préparer un amalgame de cobalt. L'amalgame de zinc décompose aussi les dissolutions de fer, de manganèse, de chrôme, d'uranium; mais ces métaux ne forment pas d'amalgames dans ces circonstances.

COBALT.

Équivalent : Cb = 369,00.

Historique.

Le cobalt a été isolé en 1733 par le chimiste suédois Brandt. Dès le milieu du XVI[e] siècle, les minerais de cobalt étaient employés pour colorer le verre en bleu.

Propriétés.

Le cobalt peut être obtenu en culot; il a quelquefois la blancheur de l'argent et peut prendre un beau poli. Sa cassure est à grains très fins et ressemble à celle de l'acier. Sa densité paraît être 8,6. Il est très magnétique.

Le cobalt est aussi difficile à fondre que le fer, et il est fixe comme ce dernier métal. Il se conserve sans altération dans l'air et dans l'eau à la température ordinaire; mais il s'oxyde rapidement à une température élevée.

Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent lentement avec dégagement d'hydrogène. L'acide azotique l'attaque, au contraire, avec énergie.

Le cobalt s'unit directement au chlore, au soufre, au phosphore et à l'arsenic.

Il est très difficile d'obtenir ce métal à l'état de pureté; le cobalt retient presque toujours des traces de fer, d'arsenic ou de nickel.

Préparation.

On prépare le cobalt métallique en réduisant l'oxyde de cobalt par le charbon, ou en calcinant à une température élevée l'oxalate de cobalt.

L'oxyde de cobalt est également réduit par l'hydrogène, et si l'opération s'est faite à une température peu élevée, le métal est pyrophorique comme le fer préparé dans les mêmes circonstances. Le chlorure de cobalt soumis au rouge, à l'action de l'hydrogène, donne de l'acide chlorhydrique et du cobalt métallique.

COMBINAISONS DU COBALT AVEC L'OXYGÈNE.

Le cobalt forme en se combinant avec l'oxygène les composés suivants :

Protoxyde. . . . . = CbO ;
Sesqui-oxyde . . . . = Cb^2O^3 ;
Oxyde intermédiaire . . . = $Cb^3O^4 = CbO,C^2O^3$;
Autre oxyde intermédiaire. = $Cb^6O^7 = (CbO)^4,Cb^2O^3$.

PROTOXYDE DE COBALT. CbO.

Cb	369,00	78,68
O	100,00	21,32
	469,00	100,00

On obtient le protoxyde de cobalt anhydre sous la forme d'une poudre amorphe d'un vert-olive foncé, en calcinant au rouge, à l'abri de l'air, le protoxyde de cobalt hydraté ou le carbonate de cobalt.

On prépare le protoxyde de cobalt hydraté en traitant un sel de cobalt par la potasse caustique ; sa couleur est rose; il a pour formule CbO,HO.

Le précipité bleu qui se forme lorsqu'on décompose les sels de cobalt par un faible excès de potasse, n'est pas de l'oxyde de cobalt, comme on l'a cru pendant longtemps, mais un sel basique.

L'oxyde de cobalt chauffé au contact de l'air absorbe l'oxygène et se transforme en oxyde intermédiaire Cb^3O^4. L'hydrate d'oxyde de cobalt, laissé pendant quelque temps dans de l'eau aérée, se change en un corps d'un vert sale, qui paraît être un hydrate d'oxyde intermédiaire.

Le protoxyde de cobalt fondu avec du verre ou du borax produit des teintes d'un bleu très pur, qui résistent aux températures les plus élevées des fours à porcelaine, et sont par conséquent du nombre des couleurs *au grand feu.* Il suffit d'une trace de cet oxyde pour donner aux fondants une couleur bleue très sensible. Le borax, coloré par l'oxyde de cobalt et traité par l'eau, laisse déposer un précipité d'un bleu foncé.

L'oxyde de cobalt se combine par voie sèche avec les alcalis et d'autres oxydes métalliques ; lorsqu'on le chauffe au creuset d'argent avec de la potasse, on obtient une combinaison d'un très beau bleu, qui se décompose par le contact de l'eau.

L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque dissolvent l'oxyde de cobalt ; la liqueur prend une teinte d'un jaune rougeâtre.

L'oxyde de cobalt se combine sous l'influence de la chaleur avec la magnésie, l'alumine, l'oxyde de zinc : la combinaison de l'oxyde de cobalt avec la magnésie est rose; celle produite avec l'alumine est d'un bleu magnifique ; la combinaison de l'oxyde de cobalt avec l'oxyde de zinc est d'un beau vert (vert de Rinmann.) Ces deux dernières combinaisons sont employées comme couleurs.

L'hydrate de protoxyde de cobalt se dissout à l'aide de la chaleur dans un grand nombre de sels ammoniacaux et en chasse l'ammoniaque.

L'oxyde de cobalt est employé pour colorer le verre et la porcelaine en bleu.

SESQUI-OXYDE DE COBALT. Cb^2O^3.

Cb^2	738,00	71,09
O^3	300,00	28,91
	1038,00	100,00

Cet oxyde est noir ; il peut être anhydre ou hydraté ; il se décompose par l'action de la chaleur et se transforme en oxyde intermédiaire Cb^3O^4. On obtient le sesqui-oxyde de cobalt cristallisé en maintenant le protoxyde pendant longtemps en fusion avec de la potasse. (M. Becquerel.)

Le sesqui-oxyde de cobalt joue le rôle d'une base faible ; il se dissout dans quelques acides, surtout dans l'acide acétique, et forme des liqueurs brunes qui, par la plus faible élévation de température, dégagent de l'oxygène et se transforment en sels de protoxyde. Le sesqui-oxyde de cobalt se dissout également à froid dans l'acide chlorhydrique ; cette dissolution se décompose par la chaleur et dégage du chlore.

L'acide oxalique se combine avec le sesqui-oxyde de cobalt, et produit une liqueur verte qu dégage de l'acide carbonique lorsqu'on la fait chauffer. La couleur que prend la dissolution est due à un oxyde intermédiaire qui reste uni à l'acide oxalique. (M. Winckelblech.)

Préparation.

On prépare le sesqui-oxyde de cobalt à l'état hydraté en soumettant l'azotate de cobalt à une légère calcination, ou en chauffant à l'air, au rouge sombre, le cobalt réduit par l'hydrogène.

On obtient cet oxyde à l'état hydraté en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau qui tient en suspension de l'hydrate de protoxyde ou du carbonate de cobalt ; l'hydrate ainsi produit a pour composition : Cb^2O^3,HO.

OXYDES DE COBALT INTERMÉDIAIRES.

L'oxyde intermédiaire $Cb^3O^4 = CbO,Cb^2O^3$ est noir ; on le prépare à l'état anhydre en calcinant du sesqui-oxyde de cobalt, ou en chauffant au contact de l'air du protoxyde de cobalt ; l'hydrate prend naissance lorsqu'on abandonne de l'hydrate de protoxyde dans de l'eau aérée ; sa couleur est alors d'un vert sale. Il peut se combiner avec l'acide oxalique sans éprouver de décomposition, et forme un sel qui est vert.

On a signalé dans ces derniers temps l'existence d'un nouvel oxyde intermédiaire, ayant pour formule : $Cb^6O^7 = 4CbO,Cb^2O^3$, que l'on obtient en chauffant à l'air du carbonate de cobalt (M. Beetz). Il est probable que les oxydes de cobalt CbO et Cb^2O^3, semblables aux oxydes de fer, peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE COBALT.

Les sels de cobalt sont à base de protoxyde ; dissous dans une grande quantité d'eau, ils sont d'un beau rose fleur de pêcher, ou d'un rouge grenat; lorsque leur dissolution est concentrée, ou quand elle est acide, ils deviennent quelquefois bleus. Les sels cristallisés sont rouges. Les sels solubles calcinés ou les sels insolubles seulement desséchés peuvent être roses, lilas, ou bleus. Leur saveur est astringente, faiblement métallique, leur réaction est toujours acide. Ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité bleu qui est un sel basique; ce précipité devient rose par un excès d'alcali, et prend une teinte d'un vert sale en se suroxydant. La présence des matières organiques empêche la précipitation.

Ammoniaque. — Précipité bleu, devenant vert et se dissolvant ensuite dans un excès de réactif en produisant une liqueur d'un brun rougeâtre. Lorsque cette dissolution ammoniacale contient un grand excès de sel ammoniac, elle n'est pas précipitée par la potasse.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge de carbonate basique.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité rouge, soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Phosphate de soude. — Précipité bleu violet de phosphate de cobalt.

Arséniate de soude. — Précipité rose d'arséniate de cobalt.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité vert sale devenant gris.

Cyanoferride de potassium. — Précipité d'un rouge foncé.

Tannin. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif; les matières organiques ne s'opposent pas à cette précipitation.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité, si l'acide du sel est énergique et en excès ; en présence d'un excès d'acétate de soude, les sels de cobalt sont complétement précipités en noir par l'acide sulfhydrique.

Sulfures solubles. — Précipité noir de sulfure de cobalt.

Les sels de cobalt se reconnaissent très facilement au chalumeau ; la plus petite quantité d'un de ces sels colore en bleu le borax, le sel de phosphore ou l'alumine.

Le cobalt est dosé ordinairement à l'état de protoxyde, ou mieux à l'état métallique, en réduisant le protoxyde par l'hydrogène.

CHLORURE DE COBALT. CbCl.

Cb.	369,00	45,43
Cl	443,20	54,57
	812,20	100,00

On obtient le chlorure de cobalt en dissolvant dans l'acide chlorhydrique du protoxyde, du sesqui-oxyde, ou bien du carbonate de cobalt. La dissolution est rouge; mais lorsqu'elle est très acide ou qu'on la chauffe suffisamment après l'avoir concentrée, elle devient bleue; si elle prend une teinte verte par la concentration, c'est qu'elle contient de l'oxyde de nickel ou de l'oxyde de fer.

La dissolution donne, par l'évaporation, des cristaux de chlorure de cobalt hydraté, qui sont décomposés par la chaleur en acide chlorhydrique, en chlorure anhydre qui se sublime, et en oxyde de cobalt.

La propriété que présente le chlorure de cobalt de devenir bleu par la concentration et l'action de la chaleur, le rend propre à la préparation d'une *encre de sympathie.*

Une encre de cette espèce peut être faite avec du chlorure de cobalt pur, ou avec un sel de cobalt contenant une certaine quantité de fer: dans le premier cas, elle est bleue; dans le second, elle est verte. On obtient l'encre verte en dissolvant 1 partie de cobalt gris (arséniosulfure de cobalt) dans 3 parties d'acide azotique; on étend la dissolution de 24 parties d'eau, et l'on y ajoute du sel marin et du chlorhydrate d'ammoniaque. La liqueur que l'on obtient ainsi laisse sur le papier des traces qui sont à peine visibles; mais lorsqu'on les chauffe légèrement, elles apparaissent avec une belle couleur verte, et disparaissent peu à peu lorsqu'on expose le papier à l'influence de l'air humide.

Du reste, toutes les dissolutions métalliques ou organiques qui se colorent sous l'influence de la chaleur ou par l'action des réactifs, peuvent servir d'*encres de sympathie.*

Le chlorure de cobalt anhydre absorbe le gaz ammoniac et forme un composé qui a pour formule : $CbCl,2AzH^3$.

Le sesqui-oxyde de cobalt se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique, et forme un sesquichlorure Cb^2Cl^3, qui se décompose par la plus faible élévation de température.

BROMURE DE COBALT. CbBr. — **IODURE DE COBALT.** CbI.

Ces deux composés ressemblent beaucoup au chlorure de cobalt; leurs dissolutions sont rouges. A l'état anhydre, ils se présentent sous la forme de cristaux d'un bleu vert, qui absorbent le gaz ammoniac et forment des composés représentés par $CbBr,3AzH^3$ et $CbI,3AzH^3$.

Toutes les combinaisons de l'ammoniaque avec les sels de protoxyde de cobalt ont été étudiées particulièrement par M. H. Rose.

FLUORURE DE COBALT. CbFl.

Ce corps s'obtient en dissolvant l'oxyde de cobalt dans l'acide fluorhydrique ; il est très peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'acide fluorhydrique. Il cristallise avec 2 équivalents d'eau ; quand on le fait bouillir avec un grand excès d'eau, il se forme un précipité rouge pâle qui est un oxyfluorure hydraté $(CbO,CbFl)^2,HO$.

PROTOCYANURE DE COBALT. CbCy.

Le protocyanure de cobalt est insoluble dans l'eau. Il se présente sous la forme d'un précipité brun-cannelle, qu'on peut obtenir en traitant l'acétate de cobalt par l'acide cyanhydrique. Il contient 3 équivalents d'eau qu'il perd par l'action de la chaleur en devenant bleu. Une température de 300° ne le décompose pas.

CYANURE DE COBALT INTERMÉDIAIRE. Cb^5Cy^6.

Ce composé s'obtient en précipitant le sulfate de cobalt par une dissolution de cyanocobaltide de potassium. On peut le considérer comme un *cyanocobaltide de cobalt* : $K^3Cy^6Cb^2 + (CbO,SO^3)^3 = (KO,SO^3)^3 + Cb^5Cy^6$. Il se présente sous la forme d'un précipité rouge clair, insoluble dans l'eau et dans les acides. Ce composé se produit également en faisant agir l'acide hydrocobalticyanique sur les sels de cobalt. Il contient 14 équivalents d'eau qu'il perd complétement à une température supérieure à 100° et qu'il reprend en attirant l'humidité de l'air. A l'état anhydre, il est d'un bleu foncé; il se colore également en bleu sous l'influence des acides concentrés, qui lui enlèvent de l'eau.

CYANOCOBALTIDE DE POTASSIUM. $(KCy)^3Cb^2Cy^3 = K^3Cy^6Cb^2$.

Le sesquicyanure de cobalt n'a pas été obtenu à l'état isolé, mais il forme, avec le cyanure de potassium, un composé stable qui correspond au cyanoferride de potassium, et qui a été découvert par M. Gmelin.

Le cyanocobaltide de potassium cristallise en prismes rhomboïdaux anhydres, d'un jaune pâle, dont la forme est la même que celle des cristaux de cyanoferride de potassium. Ces cristaux peuvent subir la fusion ignée sans éprouver de décomposition.

On prépare le cyanocobaltide de potassium en saturant exactement avec de l'acide cyanhydrique une dissolution de cyanure ou de carbonate de cobalt dans la potasse caustique. La liqueur, soumise à l'évaporation, donne des cristaux de cyanocobaltide de potassium.

ACIDE HYDROCOBALTICYANIQUE. $H^3Cy^6Cb^2$.

Cet acide se présente sous la forme de petites aiguilles incolores, déliquescentes, très solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther anhydre. Il se comporte comme un acide énergique, dissout le fer et le zinc en dégageant de l'hydrogène, sature exactement les alcalis et déplace facilement l'acide carbonique des carbonates. Il se dissout sans altération dans l'acide chlorhydrique, qui ne le décompose pas, même à la température de l'ébullition; il résiste également à l'action de l'acide azotique fumant et de l'eau régale bouillante. L'acide sulfurique étendu le dissout sans altération; l'acide concentré le décompose en oxyde de carbone, et en acides carbonique et sulfureux.

On obtient l'acide hydrocobalticyanique à l'état de liberté en décomposant le cyanocobaltide de cuivre par l'acide sulfhydrique ou le cyanocobaltide de potassium par l'acide sulfurique; dans ce dernier cas, on chauffe le sel à décomposer avec l'acide sulfurique et l'on ajoute au mélange de l'alcool absolu qui précipite le sulfate de potasse; l'acide hydrocobalticyanique reste en dissolution, et on le purifie par des cristallisations répétées.

L'acide hydrocobalticyanique se combine avec les bases et forme des composés analogues aux cyanoferrides, auxquels on peut donner le nom de *cyanocobaltides*. Les cyanocobaltides alcalins et alcalino-terreux sont solubles et cristallisables ; les autres sont en général insolubles et s'obtiennent en faisant agir l'acide hydrocobalticyanique ou le cyanocobaltide de potassium sur les sels métalliques. Plusieurs de ces composés, et notamment les cyanocobaltides de cuivre, de nickel, d'argent, se combinent avec l'ammoniaque.

SULFURES DE COBALT.

On connaît trois sulfures de cobalt qui ont pour formules : CbS; Cb^2S^3 et CbS^2.

PROTOSULFURE DE COBALT. CbS.

Cb.	369,00	64,85
S.	200,00	35,15
	569,00	100,00

On obtient ce sulfure en chauffant le cobalt ou l'un de ses oxydes avec un excès de soufre, à une température rouge. Ce sulfure a un aspect cristallin et une couleur d'un gris métallique. On le prépare à l'état d'hydrate en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une

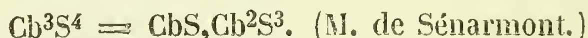
dissolution d'un sel de cobalt neutre, ou d'un sel acide mêlé d'acétate de soude.

Lorsqu'on soumet le sulfate de cobalt, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, à l'action de l'hydrogène, il se forme de l'eau, de l'acide sulfureux, et un résidu d'oxysulfure de cobalt, CbS,CbO, que l'action des acides dédouble en oxyde de cobalt, qui se dissout, et en sulfure CbS.

SESQUISULFURE DE COBALT. Cb^2S^3.

Ce sulfure se rencontre dans le règne minéral. Il est cristallisé en octaèdres d'un gris d'acier. On l'obtient en chauffant entre 250 et 300° le sesqui-oxyde de cobalt dans un courant d'acide sulfhydrique sec.

Quand on décompose à la température de 160° le chlorure de cobalt par le persulfure de potassium, on obtient un sulfure de cobalt amorphe, d'un gris noir, dont la composition est représentée par :


$$Cb^3S^4 = CbS,Cb^2S^3.$$ (M. de Sénarmont.)

BISULFURE DE COBALT. CbS^2.

Ce corps se forme lorsqu'on chauffe dans une cornue de verre un mélange de 2 parties de carbonate de cobalt et de 3 parties de soufre, en prenant la précaution de ne pas élever la température du mélange au delà du terme où le soufre distille (M. Setterberg). Si la chaleur était portée au rouge, le bisulfure CbS^2 se décomposerait en soufre et en protosulfure de cobalt CbS.

Le bisulfure de cobalt est une poudre noire, amorphe, insoluble dans les alcalis caustiques, et très difficilement attaquable par les acides; il se dissout cependant dans l'acide azotique et dans l'eau régale.

PHOSPHURE DE COBALT. Cb^3Ph.

On obtient ce composé par un procédé qui a servi à préparer plusieurs autres phosphures métalliques, et qui consiste à traiter les chlorures anhydres par l'hydrogène phosphoré (M. H. Rose). Le chlorure de cobalt est décomposé, à une température peu élevée, par l'hydrogène phosphoré et transformé en un composé qui a pour formule : Cb^3Ph. On peut aussi préparer ce phosphure en réduisant le sous-phosphate de cobalt par l'hydrogène ou par le charbon.

ARSÉNIURES DE COBALT.

Lorsqu'on décompose, à une température rouge, l'arséniate de cobalt par le charbon ou par l'hydrogène, on obtient une masse blanche, cas-

sante, fusible, douée de l'éclat métallique, qui est formée de 38,5 d'arsenic et de 61,5 de cobalt. Cette composition correspond à la formule Cb^3As^2.

L'arsenic et le cobalt peuvent aussi se combiner directement.

On rencontre dans la nature plusieurs arséniures de cobalt dont les deux principaux sont représentés par CbAs et Cb^2As^3 ; ils correspondent aux deux oxydes de cobalt. Il arrive souvent que dans le sesqui-arséniure de cobalt naturel, le cobalt est en partie remplacé par du fer ou par du nickel. L'arséniure Cb^2As^3 se décompose lorsqu'on le chauffe en vase clos ; une partie de l'arsenic se sublime, et il reste un arséniure fusible à une température élevée, blanc, cassant, et qui n'est pas magnétique.

AZOTATE DE COBALT. CbO,AzO^5.

CbO	469,00	40,99
AzO^5	675,00	59,01
	1144,00	100,00

Ce sel cristallise en petits cristaux rouges, déliquescents ; il se décompose par la chaleur, comme tous les azotates ; lorsqu'on le chauffe à une température modérée, il produit du sesqui-oxyde de cobalt.

Il existe un azotate de cobalt basique.

Quand on verse peu à peu une dissolution concentrée d'azotite de potasse dans de l'azotate de cobalt contenant un excès d'acide azotique, on obtient un précipité d'un beau jaune orangé, très peu soluble dans l'eau et d'une stabilité remarquable. Le même composé se produit quand on fait passer du bi-oxyde d'azote, au contact de l'air, dans une dissolution d'azotate de cobalt qu'on a précipitée par un excès de potasse. On peut le considérer comme une combinaison d'azotite de potasse et d'azotate de cobalt, contenant une certaine quantité d'eau, et représentée par la formule suivante : $(KO,AzO^3), (CbO,AzO^5),1/2HO$.

L'azotite de soude forme avec l'azotate de cobalt une combinaison jaune analogue à la précédente. (M. SAINT-EVRE.)

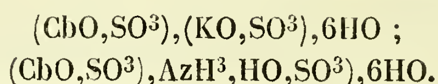
SULFATE DE COBALT. CbO,SO^3.

CbO	469,00	48,40
SO^3	500,00	51,60
	969,00	100,00

Le sulfate de cobalt qui se dépose d'une dissolution aqueuse au-des-

sous de 15°, forme des cristaux rouges semblables, quant à la forme, aux cristaux de sulfate de fer, et renfermant 7 équivalents d'eau de cristallisation ($CbO,SO^3,7HO$).

Les cristaux qui se forment entre 15 et 20° ressemblent au sulfate de magnésie, et ne contiennent que 6 équivalents d'eau. Ce dernier sulfate ($CbO,SO^3,6HO$) forme des sels doubles cristallisables avec les sulfates de potasse et d'ammoniaque :



$$(CbO,SO^3),(KO,SO^3),6HO\ ;$$
$$(CbO,SO^3),AzH^3,HO,SO^3),6HO.$$

On voit que la composition de ces sels correspond à celle des sels doubles formés par le sulfate de magnésie avec les sulfates alcalins.

Préparation.

On obtient le sulfate de cobalt sans mélange de sulfate de nickel, en traitant un minerai qui vient de Norvége, et qui se compose principalement de soufre, d'arsenic, de cobalt et de fer. On le réduit en une poudre très fine qu'on grille dans le moufle d'un fourneau d'essayeur. On y ajoute de temps en temps de petites quantités de poussière de charbon pour décomposer les arséniates qui se forment, et l'on continue le grillage jusqu'à ce qu'on ne sente plus d'odeur alliacée. Les métaux sont oxydés en partie pendant le grillage; on les traite par de l'acide sulfurique, auquel on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique qui favorise leur dissolution. La liqueur étendue d'eau est mise en ébullition avec un excès de craie qui précipite l'oxyde de fer ; on fait passer un courant de gaz acide sulfhydrique à travers la dissolution; la liqueur filtrée abandonne, par la concentration et le refroidissement, des cristaux de sulfate de cobalt parfaitement purs.

CARBONATES DE COBALT.

Les sels de cobalt se comportent comme les sels de nickel, de zinc et magnésie, quand on les précipite par un carbonate alcalin : cette double décomposition ne produit pas de carbonate neutre, mais un sel basique qui peut être considéré comme une combinaison de carbonate neutre de cobalt et d'oxyde de cobalt hydraté.

Le protoxyde de cobalt s'unit en plusieurs proportions différentes avec l'acide carbonique et l'eau :

1° On obtient le carbonate de cobalt neutre et anhydre CbO,CO^2 sous la forme d'une poudre cristalline d'un rose clair quand on décompose à la température de 140 à 150° le chlorure de cobalt par le carbonate de chaux ou le bicarbonate de soude. Les cristaux de carbonate neutre de cobalt

sont des rhomboèdres ; ils sont inattaquables à froid par les acides azotique et chlorhydrique. (M. de Sénarmont.)

2° Quand on laisse le carbonate de cobalt basique en contact avec un excès de bicarbonate de soude ou d'ammoniaque, on le voit prendre une couleur d'un rose vif et se changer en un carbonate neutre hydraté $(CbO,CO^2)^3,2HO$.

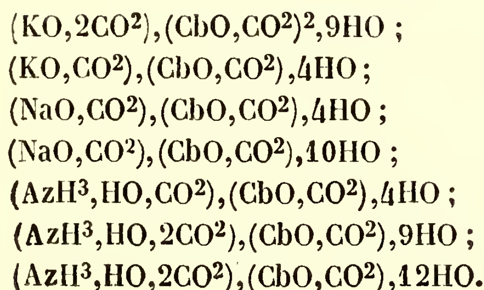
Ce composé ne se produit qu'à la température de 20 à 25° ; lorsqu'on verse de l'azotate de cobalt dans une dissolution de bicarbonate de soude, en opérant à la température ordinaire de l'hiver et à l'abri de l'air, on obtient un précipité amorphe, qui se transforme peu à peu en un amas de petits cristaux prismatiques dont la composition est représentée par $CbO,CO^2,6HO$. (M. H. Deville.)

3° Le précipité rouge qu'on produit en précipitant à chaud un sel de cobalt par un carbonate alcalin a pour formule : $5CbO,2CO^2,4HO$.

4° Le précipité d'un rouge plus clair qui prend naissance lorsqu'on verse à froid du carbonate de soude dans un sel de cobalt a pour composition : $4CbO,2CO^2,7HO$.

5° Si l'on fait bouillir du carbonate de cobalt avec du carbonate de soude, il se forme une poudre d'un bleu indigo, qui a pour formule : $4CbO,CO^2,4HO$. Ce dernier précipité, lavé au contact de l'air, s'oxyde et devient verdâtre. (M. Beetz.)

Le carbonate neutre de cobalt forme avec les carbonates alcalins les combinaisons suivantes :



$(KO,2CO^2),(CbO,CO^2)^2,9HO$;
$(KO,CO^2),(CbO,CO^2),4HO$;
$(NaO,CO^2),(CbO,CO^2),4HO$;
$(NaO,CO^2),(CbO,CO^2),10HO$;
$(AzH^3,HO,CO^2),(CbO,CO^2),4HO$;
$(AzH^3,HO,2CO^2),(CbO,CO^2),9HO$;
$(AzH^3,HO,2CO^2),(CbO,CO^2),12HO$.

(M. H. Deville.)

PHOSPHATE DE COBALT.

Ce sel est insoluble dans l'eau ; il se produit par double décomposition, et forme un précipité d'un violet foncé. On obtient une substance bleue, connue sous le nom de *bleu Thenard*, en calcinant au rouge-cerise, pendant une demi-heure, dans un creuset fermé, 1 partie de phosphate de cobalt humide avec 8 parties d'alumine en gelée, et en réduisant en une poudre très fine le produit de la calcination.

ARSÉNIATE ET ARSÉNITE DE COBALT.

Ces sels sont insolubles dans l'eau. Leur couleur est d'un beau rose; ils se préparent par double décomposition. La couleur de l'arséniate de cobalt ne change pas par la dessiccation : une température élevée lui communique au contraire une teinte violette ou lilas. L'arsénite de cobalt se dissout dans l'ammoniaque et se dépose de cette dissolution sans altération.

On trouve dans la nature un arséniate de cobalt basique qui est cristallisé et dont la composition correspond à la formule $(CbO)^3,AsO^5$.

ALUMINATE DE COBALT. CbO,Al^2O^3.

On obtient ce composé sous la forme d'octaèdres réguliers, d'un bleu foncé, presque noir, en maintenant à la haute température d'un four à porcelaine un mélange de 3gr,30 d'alumine, 2,40 d'oxyde de cobalt et 2,25 d'acide borique fondu. (Ebelmen.)

SILICATE DE COBALT. — SAFRE.

On donne le nom de *safre* à une combinaison de silice et d'oxyde de cobalt qui sert à préparer l'*azur*. Le safre du commerce est un simple mélange de cobalt grillé et de quartz réduit en poudre fine.

SMALT, OU AZUR.

Le smalt est un verre bleu que l'on prépare en chauffant du minerai de cobalt grillé avec du sable quartzeux et de la potasse.

L'*azur* est du smalt réduit en poudre impalpable, qu'on emploie pour donner une légère nuance bleue au papier, au linge, etc. L'azur est maintenant remplacé par l'outremer dans un grand nombre de ses applications.

Voici la composition d'un azur de première qualité :

Protoxyde de cobalt.	14,7
Oxyde de fer	4,2
Oxyde de plomb.	4,7
Alumine.	5,0
Potasse	14,1
Silice	54,8

La production du smalt en Allemagne est annuellement d'environ 12 000 à 14 000 quintaux métriques.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES SELS DE COBALT.

L'ammoniaque AzH^3, ou du moins les éléments de cette base, se combinent souvent avec les oxydes métalliques pour former des bases quaternaires, que nous nommerons *bases ammoniaco-métalliques*, et qui sont formées d'azote, d'hydrogène, d'oxygène et d'un métal qui peut être du chrôme, du nickel, du cobalt, du cuivre, du mercure, du platine, etc.

Ces nouvelles bases présentent un intérêt théorique incontestable, et viennent, par leur composition, établir une sorte de lien entre les bases minérales, qui sont formées par la combinaison d'un métal avec l'oxygène, et les bases organiques, qui sont en général ternaires ou quaternaires.

Nous donnerons ici le résumé d'un travail récemment publié sur des bases ammoniacobaltiques, qui démontre qu'un même métal peut former un certain nombre de bases ammoniaco-métalliques. (Fremy.)

Les sels de cobalt, traités à l'abri de l'oxygène par un excès d'ammoniaque, se combinent avec cet alcali et donnent naissance à une première série de sels, qui ont été nommés *ammoniacobaltiques*, et qui paraissent résulter de la combinaison de 1 équivalent de sel de cobalt avec 3 équivalents d'ammoniaque : ces sels sont stables lorsqu'ils sont secs ou lorsqu'on les met en présence d'un excès d'ammoniaque; mais l'eau les décompose immédiatement, dégage de l'ammoniaque, et produit un dépôt vert de sous-sel de protoxyde de cobalt.

Lorsqu'on fait agir l'oxygène sur les sels ammoniacobaltiques, ce gaz est absorbé, et l'on peut obtenir quatre séries nouvelles de composés, qui ont été désignés d'une manière générale sous le nom de *sels ammoniacobaltiques suroxygénés*, parce que tous ces sels contiennent plus d'oxygène que le protoxyde de cobalt; on peut admettre que les bases de ces sels contiennent les éléments de l'ammoniaque et des oxydes de cobalt ayant pour formule :



$$Cb^2O^3 \text{ et } CbO^2.$$

Les sels ammoniacobaltiques suroxygénés sont tous décomposés par l'action des alcalis; mais la décomposition ne se manifeste que lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition; il se produit alors de l'ammoniaque, du sesqui-oxyde de cobalt hydraté, et, dans quelques cas, de l'oxygène : ces sels paraissent donc contenir des bases quaternaires formées d'oxygène, de cobalt, d'hydrogène et d'azote; quelquefois ces bases ont pu être isolées; dans d'autres cas, le groupement quaternaire s'est détruit lorsqu'on a cherché à le retirer de la combinaison saline dans laquelle il était engagé. Les noms qui ont été donnés aux sels ammoniacobaltiques suroxygénés rappellent, en général, leur couleur et les éléments qui les

ont formés, c'est-à-dire le cobalt et l'ammoniaque; les bases qui les constituent ont reçu les dénominations suivantes : 1° oxycobaltiaque; 2° lutéocobaltiaque; 3° fuscobaltiaque; 4° roséocobaltiaque.

Les sels ammoniacobaltiques suroxygénés se reconnaissent aux caractères suivants :

Les *sels d'oxycobaltiaque* cristallisent facilement; on a obtenu à l'état cristallisé l'azotate et le sulfate : ces sels présentent la propriété curieuse de produire un dégagement d'oxygène pur lorsqu'on les met en contact avec l'eau froide; ils laissent déposer en même temps un sous-sel vert à base d'oxyde de cobalt magnétique Cb^3O^4. Ces sels d'oxycobaltiaque paraissent formés par la combinaison de l'ammoniaque avec un nouvel oxyde de cobalt CbO^2.

Les *sels de lutéocobaltiaque* sont cristallisables; l'azotate, le sulfate et le chlorure s'obtiennent en cristaux qui se distinguent des autres sels par leur belle couleur jaune; la base de ces sels paraît résulter de la combinaison du sesqui-oxyde de cobalt avec 6 équivalents d'ammoniaque, et peut exister à l'état de liberté; sa réaction est fortement alcaline.

Les *sels de fuscobaltiaque* sont caractérisés par leur couleur brune; ils sont incristallisables et précipités de leur dissolution aqueuse par l'alcool : ces sels paraissent résulter de la combinaison de 4 équivalents d'ammoniaque avec des sels basiques de sesqui-oxyde de cobalt.

Les *sels de roséocobaltiaque* sont remarquables par leur cristallisation facile, et surtout par leur belle couleur, qui est rouge, grenat ou rose : la base de ces sels a été isolée; elle contient les éléments de 1 équivalent de sesqui-oxyde de cobalt et de 5 équivalents d'ammoniaque.

Les faits qui précèdent donnent une idée précise des réactions variées qui peuvent se présenter lorsque l'ammoniaque est mise en présence des sels métalliques.

Lorsqu'en effet l'ammoniaque réagit sur les sels, elle donne naissance à plusieurs phénomènes qui peuvent être résumés ainsi d'une manière générale :

1° Elle détermine la précipitation d'un oxyde ou d'un sous-sel en se substituant à la base du sel.

2° Elle s'ajoute aux sels, et donne naissance à des composés dans lesquels l'acide du sel se trouve saturé à la fois par l'oxyde métallique et par l'ammoniaque.

3° En se combinant avec la molécule saline, elle peut déterminer une absorption d'oxygène, comme lorsqu'elle agit sur les sels de protoxyde de cuivre, de protoxyde de manganèse, de protoxyde de fer, etc.

Ces trois ordres de phénomènes se produisent dans l'action de l'ammoniaque sur les sels de cobalt. On a vu, en effet, l'ammoniaque, en agissant sur les sels de cobalt, produire d'abord des sous-sels verts basiques

insolubles, s'ajouter ensuite aux sels de cobalt lorsque l'action s'exerce à l'abri de l'air, et donner lieu enfin à une absorption d'oxygène lorsqu'on se place dans des circonstances favorables à cette suroxydation de cobalt.

L'ammoniaque détermine dans les sels de cobalt une oxydation qui ne se produirait pas par toute autre réaction. Les chimistes savent, en effet, que, dans aucun cas, l'oxygène ne fait passer au maximum les sels de protoxyde de cobalt. Ainsi l'ammoniaque se trouve douée, dans ce cas, d'une propriété suroxydante qui rappelle l'action de cette base sur plusieurs substances organiques qui absorbent l'oxygène sous l'influence de l'ammoniaque, en se combinant ensuite avec ses éléments.

Les séries indiquées précédemment se trouvent représentées dans le tableau suivant :

1° *Sels ammoniacobaltiques à base de protoxyde.*

Azotate.	$CbO,AzO^5,3AzH^3,2HO$;
Sulfate	$CbO,SO^3,3AzH^3$?
Chlorure	$CbCl,3AzH^3,3HO$.

2° *Sels d'oxycobaltiaque.*

Azotate.	$2(CbO^2,AzO^5),5AzH^3,2HO$;
Sulfate	$2(CbO^2,SO^3),5AzH^3,3HO$.

3° *Sels de lutéocobaltiaque.*

Azotate.	$Cb^2O^3,3AzO^5,6AzH^3$;
Sulfate	$Cb^2O^3,3SO^3,6AzH^3,4HO$;
Chlorhydrate . . .	$Cb^2Cl^3,6AzH^3$.

4° *Sels de fuscobaltiaque.*

Azotate.	$Cb^2O^3,2AzO^5,4AzH^3,3HO$;
Sulfate	$Cb^2O^3,2SO^3,4AzH^3,4HO$;
Chlorhydrate . . .	$Cb^2Cl^2O,4AzH^3,3HO$.

5° *Sels de roséocobaltiaque.*

Azotate	$Cb^2O^3,3AzO^5,5AzH^3$;
Sulfate	$Cb^2O^3,3SO^3,5AzH^3,3HO$;
Chlorure	$Cb^2Cl^3,5AzH^3,HO$.

Si l'on examine ce tableau, on reconnaît que tous les sels qui le composent peuvent être considérés comme résultant de proportions variables d'ammoniaque unies avec des sels de cobalt à différents degrés de saturation, et contenant les oxydes suivants : CbO,Cb^2O^3 et CbO^2. C'est ainsi que l'on peut interpréter d'une manière très simple la constitution des sels ammoniacobaltiques.

PRINCIPAUX MINÉRAUX DE COBALT.

Le cobalt se trouve principalement dans les minéraux suivants :

Minéraux oxygénés.	Oxyde pur ; Oxyde mélangé à l'oxyde de manganèse.
Minéraux sulfurés.	Sulfure ; Sulfate.
Minéraux arséniés.	Arséniures ; Arséniosulfure, ou *cobalt gris ;* Arséniate ; Arsénite.

OXYDE DE COBALT.

Ce minéral est assez rare ; on cite cependant un oxyde de cobalt manganésifère qui se trouve près de Garitz en Lusace, et qui contient 19,4 pour 100 d'oxyde de cobalt.

On a découvert récemment en France et en Amérique des oxydes de manganèse qui sont riches en oxyde de cobalt.

La présence de l'oxyde de cobalt a été constatée dans le grès tertiaire supérieur de la butte d'Orsay, près Paris. (M. le duc de Luynes.)

ARSÉNIURES.

Il existe dans la nature plusieurs arséniures de cobalt qui se trouvent mélangés avec des arséniures et des arséniosulfures de fer et de nickel.

Ces minéraux sont d'un gris blanc, à cassure grenue : lorsqu'ils sont cristallisés, leurs formes dérivent du cube.

ARSÉNIOSULFURE, COBALT GRIS. $CbAs^2,CbS^2$.

Cb^2	738,00	29,19
S^2	400,00	12,45
As^2	1875,00	58,36
	3013,00	100,00

Ce minéral est formé par la combinaison d'équivalents égaux de biarséniure et de bisulfure de cobalt ; sa formule est : $CbAs^2,CbS^2$.

Il ressemble beaucoup à l'arséniure de cobalt par ses propriétés physiques. Sa couleur est grisâtre ; il cristallise en cubes et en octaèdres réguliers, d'une densité égale à 6,4. Ce corps est inattaquable par les acides sulfurique et chlorhydrique.

Le cobalt gris est le minerai de cobalt le plus riche et le plus recherché. Le cobalt gris de Tunaberg en Suède contient 39 pour 100 de co-

balt. L'absence presque complète du nickel dans ce minerai le rend préférable à tous les autres pour l'extraction du cobalt.

On trouve quelquefois, à la surface des minerais de cobalt, de l'oxyde noir ou brun qui provient sans doute de leur altération par suite de l'action de l'air. Le cobalt arsenical est recouvert assez souvent d'arséniate de cobalt d'une couleur rose fleur de pêcher qui passe au rouge cramoisi.

EXTRACTION DU COBALT.

Première méthode.

On fait fondre 1 partie de cobalt arsenical avec 3 parties de soufre et 3 parties de carbonate de potasse ; il se forme une combinaison soluble de sulfure d'arsenic et de sulfure de potassium qu'on enlève par des lavages, et il reste un résidu insoluble de sulfure de cobalt pur. Ce dernier sulfure est fondu une seconde fois avec du charbon et du sulfate de potasse, et soumis ensuite à un grillage qui le rend soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique. Les oxydes de fer et de cuivre sont enlevés par les méthodes qui ont été décrites en traitant du nickel.

(M. Woehler.)

Deuxième méthode.

On grille le cobalt arsenical et on le calcine avec trois fois son poids de bisulfate de potasse. Lorsque l'acide sulfurique en excès est éliminé, et que la masse est devenue molle, on la retire du creuset, et on la traite par l'eau, qui laisse un résidu d'oxyde de fer et d'arséniate de fer, et dissout le sulfate de cobalt qui s'est formé. Si le minerai grillé contient beaucoup d'arsenic, on y ajoute une certaine quantité de sulfate de fer desséché et de nitre, qui transforment l'arsenic en arséniate de fer insoluble.

Ce procédé d'extraction du cobalt est fondé sur la grande fixité du sulfate de cobalt et l'insolubilité de l'arséniate de fer. (M. Liebig.)

Troisième méthode.

M. Debette a fait connaître un procédé très simple, qu'on suit en Allemagne pour préparer l'oxyde de cobalt destiné à la peinture sur porcelaine.

On grille le minerai de cobalt aussi complétement que possible ; on en fait avec de l'acide sulfurique une bouillie épaisse qu'on chauffe pendant un certain temps entre 200 et 300° dans un creuset de terre, et qu'on calcine ensuite au rouge pendant environ une heure. Après le refroidissement, on pulvérise la masse et on la traite par l'eau bouillante ; on filtre la liqueur, on l'étend d'eau légèrement acidulée par de l'acide sulfurique, puis on la précipite, en l'agitant sans cesse, par une dissolution de carbonate de soude, jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus acide,

et que le précipité soit devenu brun. Tout le fer s'est alors précipité à l'état de sous-arséniate, et il ne reste dans la liqueur que du sulfate de cobalt.

D'un autre côté, on fond ensemble 10 parties de potasse du commerce, 10 parties de sable quartzeux, et 1 partie de poussier de charbon; on traite la masse pulvérisée par l'eau bouillante; on décante la dissolution qui contient du silicate de potasse, dont on se sert pour précipiter le sulfate de cobalt: il se forme du sulfate de potasse qui reste en dissolution, et il se précipite un mélange intime de silice gélatineuse et d'oxyde de cobalt qui entraîne un peu de silicate de potasse. Ce précipité est brun, mais, appliqué sur la porcelaine, il produit pendant la cuisson une belle couleur bleue.

ZINC.

Équivalent : Zn = 406,50.

Historique.

Le zinc était connu des anciens, qui employaient la calamine pour faire du laiton. Paracelse paraît être le premier chimiste qui ait décrit le zinc comme un métal particulier ; ses recherches datent du commencement du XVI[e] siècle.

L'exploitation du zinc n'est suivie d'une manière régulière que depuis un siècle environ ; elle a pris un développement considérable dans ces dernières années.

Propriétés.

Le zinc est solide, d'un blanc bleuâtre ; sa texture est lamelleuse. La densité du zinc fondu est 6,862 ; celle du zinc laminé s'élève à 7,215.

Le zinc a une mollesse particulière ; il adhère aux limes avec lesquelles on le travaille : on dit qu'il *graisse les limes*. Il est peu sonore, et assez mou, mais moins que le plomb et l'étain.

Lorsqu'il est très pur, il se réduit, sous l'action du marteau, en feuilles minces qui ne se fendillent pas sur les bords. Le zinc du commerce n'est pas aussi malléable que le zinc pur. A froid, il se gerce en même temps qu'il s'aplatit sous le choc du marteau ; mais à la température de 130 à 150°, il devient malléable et peut être forgé, laminé et même tiré en fils très déliés.

A 205°, le zinc devient très cassant ; on le pulvérise facilement dans un mortier de fer chauffé à cette température.

Ce métal a peu de ténacité : un fil de zinc de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 12 kilogrammes.

Le zinc entre en fusion à la température de 412° ; si on le laisse refroidir lentement, il cristallise en prismes à base hexagonale. Le zinc peut cristalliser dans un autre système cristallin, et affecter la forme de dodécaèdres rhomboïdaux, qui sont semblables aux cristaux de pyrite jaune et de cobalt gris. (M. Nicklès.)

Lorsque le zinc est fondu, on le réduit aisément en grenailles en le laissant tomber d'une certaine hauteur dans une terrine remplie d'eau.

Le zinc est volatil ; quand on le chauffe au rouge blanc, il entre en ébullition et distille. Cette distillation peut se faire dans un creuset de terre, dont le fond porte un tube de terre qui monte dans l'intérieur du

creuset, un peu au-dessus de la moitié de sa hauteur : ce tube passe à travers la grille du fourneau, et vient se rendre au-dessous de cette grille dans un vase plein d'eau. Le creuset doit être seulement à moitié plein de zinc ; on lute avec soin le couvercle et l'on chauffe au rouge blanc; les vapeurs métalliques sont chassées de haut en bas et se condensent dans le tube, qui laisse ensuite couler le zinc dans l'eau.

On distille aussi le zinc dans une cornue de terre; pour éviter que le col de la cornue ne s'obstrue, on a soin de faire sortir de temps en temps le zinc condensé dans le col de la cornue, au moyen d'une tige de fer, et on le fait tomber dans un têt.

Le zinc ne s'oxyde pas dans l'air sec ; exposé à l'air humide, il se recouvre rapidement d'une couche blanchâtre et très mince d'oxyde de zinc, qui est en partie carbonaté et qui préserve le reste du métal d'une altération subséquente.

Le zinc chauffé au contact de l'air s'enflamme vers 500°, et brûle avec une flamme blanche, dont l'éclat est dû surtout à la présence de l'oxyde de zinc qui est fixe et infusible : un creuset contenant du zinc que l'on chauffe au rouge se remplit en peu de temps de flocons lanugineux d'oxyde de zinc.

La planure de zinc, chauffée à la flamme d'une bougie, brûle avec une vive lumière.

Le zinc décompose facilement la vapeur d'eau sous l'influence de la chaleur et donne de l'hydrogène et de l'oxyde de zinc. La décomposition de l'eau par le zinc commence à être sensible à 100°. Ce métal décompose l'eau à froid sous l'influence des acides, même faibles, et dégage de l'hydrogène : $SO^3,HO + Zn = ZnO,SO^3 + H$; c'est ainsi que l'on prépare l'hydrogène.

Le zinc du commerce, qui contient de petites quantités de fer ou de plomb, se dissout rapidement dans les acides; le zinc pur, au contraire, n'est attaqué qu'avec lenteur par les acides, surtout dans des vases de verre.

Lorsqu'on traite du zinc pur par de l'acide sulfurique étendu auquel on ajoute une petite quantité de chlorure de platine, ce corps est décomposé, le zinc se recouvre d'une couche mince de platine et s'attaque très rapidement. (M. Millon.)

On obtient le même résultat en mettant le zinc en contact avec un fil ou une lame de platine.

Les hydrates de potasse, de soude et d'ammoniaque dissolvent le zinc sous l'influence de la chaleur, forment des zincates alcalins (ZnO,MO) et dégagent de l'hydrogène.

Le zinc précipite de leurs dissolutions un grand nombre de métaux, tels que le cuivre, l'étain, l'antimoine, etc. Mis en contact avec une dissolution d'un sel de fer au maximum, il détermine la décomposition de

l'eau ; l'hydrogène se dégage, tandis que l'oxygène se porte sur le zinc qui se dissout et précipite le fer à l'état de peroxyde.

Le zinc précipite la zircone de ses dissolutions.

L'action du zinc sur les sels de sesqui-oxyde de chrôme est très remarquable : quand on met une dissolution neutre de sesquichlorure ou de sulfate de chrôme en contact avec du zinc métallique, de l'hydrogène se dégage, il se forme un précipité gélatineux vert qui est un sel basique, et la liqueur devient, au bout de quelques jours, d'un bleu très pur. Elle ne contient plus alors qu'un mélange d'un sel de zinc et d'un sel de chrôme au minimum. L'opération doit être faite à l'abri du contact de l'air, dans un flacon fermé par un bouchon portant un tube propre à recueillir les gaz. Lorsqu'on abandonne l'expérience à elle-même pendant plusieurs mois, la liqueur bleue se décolore complétement, en laissant déposer un précipité gris verdâtre d'un sel basique ; tout le chrôme se sépare ainsi en repassant à l'état de sesqui-oxyde.

On obtient facilement de l'acétate de protoxyde de chrôme sous la forme de petits cristaux rouges, très peu solubles dans l'eau, en mêlant une dissolution d'acétate de soude avec la liqueur bleue préparée comme nous l'avons dit plus haut. On verse les deux dissolutions dans un flacon, de manière à le remplir complétement, et on le ferme aussitôt.

Le fer décompose comme le zinc les sels de sesqui-oxyde de chrôme en dégageant de l'hydrogène ; il se forme des sels basiques de sesqui-oxyde, mais point de sels de protoxyde. (M. H. Loewel.)

Préparation du zinc pur.

Le zinc du commerce n'est jamais pur. Il contient à peu près un centième de son poids de corps étrangers, qui sont surtout le plomb et le fer ; on y trouve quelquefois du carbone, du cuivre, du cadmium et de l'arsenic.

Le tableau suivant donne les quantités d'arsenic contenues dans 1000 kilogrammes de différentes espèces de zinc :

	gr.
Zinc de France.	4,260
Zinc de Silésie.	0,970
Zinc de la Vieille-Montagne. . .	0,620
Zinc de Corphalie.	0,038

(M. Schaeuffele.)

La distillation ne purifie pas complétement le zinc des métaux étrangers avec lesquels il est allié. Le zinc distillé retient encore de l'arsenic, du cadmium et même du plomb. Pour le débarrasser de l'arsenic, on le fait chauffer au rouge avec 1/5 environ de son poids de nitre, qui oxyde une partie du zinc et transforme l'arsenic en arséniate de potasse ; on

reprend la masse par l'eau, qui enlève tous les composés solubles, et l'on dissout ensuite le zinc dans l'acide sulfurique faible : le plomb passe à l'état de sulfate insoluble ; le cuivre et le cadmium peuvent être précipités à l'état de sulfure au moyen de l'acide sulfhydrique. Il reste alors dans la liqueur du sulfate de zinc pur que l'on précipite par un carbonate alcalin ; le carbonate de zinc est ensuite réduit par le charbon.

Usages du zinc.

Le zinc est employé pour toitures, gouttières, tuyaux de conduite, ornements repoussés, objets de moulerie, pour la construction des piles voltaïques, la fabrication du fer galvanisé, du laiton, du maillechort ou argentan, du blanc de zinc, etc.

COMBINAISONS DU ZINC AVEC L'OXYGÈNE.

SOUS-OXYDE DE ZINC. Zn^2O.

Le sous-oxyde de zinc a été obtenu en soumettant l'oxalate de zinc à une calcination ménagée ; il se dégage un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, et le sous-oxyde reste comme produit fixe. (Dulong.)

Ce corps est d'un gris noirâtre ; il se décompose sous l'influence des acides en oxyde ZnO qui se dissout, et en zinc métallique. Ce sous-oxyde se forme à la surface du zinc qui est exposé à l'air, et produit une sorte de vernis dont la quantité n'augmente pas avec le temps : sous ce rapport, le zinc diffère beaucoup du fer, dont l'oxyde forme avec le fer un élément de pile qui décompose l'eau et détermine l'oxydation rapide du métal.

Le sous-oxyde de zinc n'a pas encore été obtenu dans un état de pureté absolue.

PROTOXYDE DE ZINC ANHYDRE. ZnO.

Zn	406,50	80,26
O	100,00	19,74
	506,50	100,00

Le protoxyde de zinc était connu autrefois sous les noms de *fleurs de zinc*, *pompholix*, *nihilum album*, *lana philosophica*, etc.

Propriétés.

L'oxyde de zinc est blanc; il devient jaune quand on le calcine, mais il reprend sa couleur primitive par le refroidissement. Il est complétement fixe et indécomposable par la chaleur. L'oxyde de zinc est réduit facilement par l'hydrogène et le carbone, à une température suffisamment élevée; exposé à l'air, il absorbe de l'acide carbonique, et acquiert ainsi la propriété de faire effervescence avec les acides.

On obtient l'oxyde de zinc cristallisé en soumettant le zinc à l'action de la vapeur d'eau; ses cristaux sont alors jaunâtres et présentent la forme de prismes courts à 6 pans avec une seule face terminale.

L'oxyde de zinc anhydre se dissout assez difficilement dans les dissolutions alcalines même concentrées; mais lorsqu'on le fond au creuset d'argent avec de la potasse ou de la soude, il forme avec ces bases des combinaisons solubles dans lesquelles l'oxyde de zinc joue le rôle d'acide.

L'oxyde de zinc anhydre se rencontre dans la nature; il est ordinairement coloré en rouge par 3 ou 4 centièmes de protoxyde de manganèse. On le trouve quelquefois à la partie supérieure de certains hauts fourneaux, sous la forme de cristaux dérivant d'un prisme à base hexagonale.

Préparation.

On prépare ordinairement l'oxyde de zinc anhydre en chauffant du zinc dans un creuset ouvert; une partie de l'oxyde s'échappe du creuset sous la forme de flocons blancs, et il en reste une grande partie attachée aux parois du creuset ou à la surface du métal; on le détache de temps en temps pour laisser un libre accès à l'air.

L'oxyde de zinc peut encore être préparé en soumettant à la calcination l'azotate de zinc ou le carbonate de zinc, que l'on obtient par double décomposition.

Usages.

L'oxyde de zinc, mêlé à des huiles siccatives, peut remplacer la céruse, et porte alors le nom de *blanc de zinc*. (Voy. *Fabrication du blanc de zinc*, à la fin de l'article *Zinc*.)

HYDRATE D'OXYDE DE ZINC. ZnO,HO.

L'oxyde de zinc hydraté s'obtient en versant de la potasse étendue dans une dissolution d'un sel de zinc; on doit éviter d'ajouter un excès d'alcali qui dissoudrait l'hydrate d'oxyde de zinc. Ce corps est blanc après une dessiccation à l'air sec, il a pour formule ZnO,HO. Lorsqu'il

vient d'être précipité, il se dissout très facilement dans les dissolutions alcalines même très étendues ; mais il perd cette propriété par une simple dessiccation à la température ordinaire, et ne se dissout plus dans les alcalis que sous l'influence de la chaleur.

L'hydrate d'oxyde de zinc est soluble dans la potasse, la soude et l'ammoniaque, et forme des composés salins qui portent le nom de *zincates*.

Lorsqu'on introduit du fer et du zinc dans un flacon contenant de la potasse ou de l'ammoniaque, il se dégage de l'hydrogène, et il se dépose contre les parois du vase des cristaux incolores, qui ont pour formule : ZnO,HO, et qui appartiennent au système du prisme droit rhomboïdal (M. Nicklès) : le zinc seul se dissout dans cette réaction, et le fer sert de pôle négatif ; ce dernier métal peut être remplacé par du plomb ou par du cuivre.

On obtient aussi de l'oxyde de zinc hydraté, ZnO,HO, sous la forme de fines aiguilles, quand on évapore dans le vide une dissolution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque. (MM. Malaguti et Sarzeaud.)

BI-OXYDE DE ZINC. ZnO^2.

Ce corps a été préparé en arrosant de l'hydrate d'oxyde de zinc avec de l'eau oxygénée. Il est blanc, insoluble dans l'eau, très peu stable ; il se décompose spontanément ou sous l'influence des acides en protoxyde de zinc et en oxygène. (M. Thenard.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE ZINC.

Le protoxyde de zinc est le seul oxyde de ce métal qui forme des sels.

Les sels de zinc sont incolores, d'une saveur styptique, amère et nauséabonde. Ils sont vénéneux, et agissent à faible dose comme l'émétique ; pendant longtemps ils ont été employés comme vomitifs. Le zinc, s'oxydant facilement sous l'influence des matières organiques, et produisant des sels vénéneux, ne peut être employé pour fabriquer des vases destinés à la préparation ou à la conservation des aliments ou des boissons.

Les sels de zinc ont une réaction acide ; ils ne sont précipités par aucun métal ; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse, *soude*, *ammoniaque*. — Précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de réactif.

Carbonate de soude ou de potasse. — Précipité blanc de carbonate basique, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans la potasse et l'ammoniaque. Ce précipité ne se forme pas quand la dissolution contient une grande quantité de sel ammoniac, mais il reparaît par une ébullition prolongée.

Bicarbonate de soude ou de potasse. — Même réaction ; seulement elle est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de zinc, soluble dans les acides, ainsi que dans la potasse, la soude et l'ammoniaque.

Acide oxalique ou oxalate alcalin. — Précipité blanc cristallin, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps, lorsque les liqueurs sont étendues ; il est soluble dans la potasse, l'ammoniaque, et dans l'acide chlorhydrique. Le sel ammoniac ne s'oppose pas sensiblement à la précipitation.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc insoluble dans les acides. Il est teint en bleu si la dissolution est très acide.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune sale, soluble dans l'acide chlorhydrique libre. Ce précipité est le seul composé coloré que forment les sels de zinc avec les différents réactifs.

Noix de galle. — Pas de précipité.

Acide sulfhydrique. — Pas de précipité, à moins que l'acide du sel ne soit peu énergique. Ainsi l'acétate de zinc est complétement précipité par l'acide sulfhydrique.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité blanc de sulfure hydraté. Si la liqueur était très acide, le précipité ne se formerait pas.

Chauffés au chalumeau sur un charbon à la flamme intérieure et avec addition de carbonate de soude, les sels de zinc donnent un petit grain métallique qui dégage des fumées blanches.

Le zinc contenant presque toujours du fer, ce dernier métal entre en dissolution lorsqu'on traite le zinc du commerce par les acides : aussi les dissolutions de zinc précipitent-elles souvent en bleu par le cyanoferrure de potassium. Pour obtenir un sel de zinc ne contenant pas de fer, il suffit de mettre le zinc divisé et en excès en contact avec de l'acide azotique étendu d'eau. Le zinc seul entre en dissolution, tandis que le fer reste en suspension dans la liqueur à l'état d'hydrate de sesqui-oxyde. (Gay-Lussac.)

Le zinc est ordinairement précipité de ses dissolutions, au moyen du carbonate de potasse, à l'état de carbonate de zinc, qu'on transforme en oxyde par la calcination.

CHLORURE DE ZINC. ZnCl.

Zn	406,50	47,84
Cl	443,20	52,16
	849,70	100,00

Le zinc très divisé s'enflamme à la température ordinaire dans le chlore, et produit du chlorure de zinc (ZnCl). Le même composé se forme encore par la distillation d'un mélange de limaille de zinc et de chlorure de mercure, ou de sulfate de zinc anhydre et de chlorure de sodium. En dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique, et en évaporant la dissolution, on obtient le chlorure de zinc hydraté sous la forme d'une masse blanche déliquescente, difficilement cristallisable, fusible et volatile, qu'on a désignée longtemps sous le nom de *beurre de zinc*.

Le chlorure de zinc est l'un des sels les plus solubles que l'on connaisse. Il se dissout dans l'alcool anhydre, et forme des aiguilles cristallines qui ont pour formule : $(ZnCl)^4,C^4H^6O^2$.

Le chlorure de zinc peut, sous l'influence de la chaleur, éthérifier l'alcool en lui enlevant 1 équivalent d'eau. (M. Masson.)

Le chlorure de zinc anhydre chauffé au contact de l'air, à une température rouge, perd du chlore et laisse de l'oxyde de zinc. Le chlorure hydraté dégage de l'acide chlorhydrique quand on le chauffe fortement, et donne un résidu d'oxychlorure de zinc.

La propriété que possède le chlorure de zinc hydraté d'être fusible vers 100°, et de ne se volatiliser qu'à une température rouge, fait quelquefois employer ce corps à la place des bains d'huile et d'alliages fusibles.

OXYCHLORURES DE ZINC.

L'oxyde et le chlorure de zinc forment, en s'unissant, plusieurs composés définis. Lorsqu'on fait bouillir de la limaille ou des lames minces de zinc avec du chlorure de zinc, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, ou qu'on précipite incomplétement le chlorure de zinc par un alcali, il se dépose une poudre blanche dont la composition est représentée par $ZnCl,(ZnO)^3,4HO$.

L'oxychlorure provenant de la fusion prolongée du chlorure hydraté a pour formule : ZnCl,9ZnO ; ce corps retient 14 équivalents d'eau après avoir été desséché à 100° ; chauffé au rouge, il devient anhydre.

On a encore signalé un oxychlorure, $ZnCl,(ZnO)^6,10HO$, obtenu en précipitant le chlorure de zinc par un léger excès d'ammoniaque. Ce composé perd 4 équivalents d'eau à 100°, et laisse une poudre blanche, insoluble, qui présente l'aspect de l'amidon. (M. Kane.)

Le chlorure de zinc forme trois combinaisons avec l'ammoniaque.

Quand on verse de l'ammoniaque dans une dissolution chaude et concentrée de chlorure de zinc, de manière à redissoudre complétement le précipité qui s'est d'abord formé, on obtient par le refroidissement des paillettes cristallines, douces au toucher, représentées par $ZnCl,2AzH^3,HO$.

L'eau mère qui a laissé déposer ces paillettes, étant soumise à une évaporation ménagée, donne des cristaux prismatiques groupés en étoiles, dont la composition correspond à $(ZnCl,AzH^3)^2,HO$. On obtient ce même corps à l'état anhydre en maintenant le composé $ZnCl,2AzH^3,HO$ à 140°, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'eau ni d'ammoniaque, ou en chauffant du chlorure de zinc dans un courant de gaz ammoniac. (M. Persoz.)

Lorsqu'on chauffe le composé précédent, anhydre ou hydraté, jusqu'à le faire entrer en fusion, on obtient un corps d'un jaune de succin, d'apparence gommeuse, qui peut être distillé sans altération ; sa composition correspond à la formule $(ZnCl)^2,AzH^3$. (M. Kane.)

Le chlorure de zinc se combine, à équivalents égaux, avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque. Ce dernier composé peut être employé avec avantage en dissolution concentrée pour décaper les métaux, et notamment les ustensiles de cuivre et de fer qu'on veut recouvrir d'une couche de plomb pour l'usage des laboratoires. (M. Golfier-Besseyre.)

BROMURE, IODURE, FLUORURE DE ZINC.

Le bromure et l'iodure de zinc ont beaucoup d'analogie avec le chlorure, et forment des combinaisons avec l'oxyde de zinc, l'ammoniaque, et avec les chlorures alcalins. Ils sont déliquescents, cristallisables, solubles dans l'alcool, et se préparent comme le chlorure.

L'iodure de zinc forme, avec l'azotate de potasse, un composé cristallisé en rhomboèdres incolores, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, qu'on obtient en versant de l'iodure de potassium dans une dissolution d'azotate de zinc; il se dépose un précipité cristallin, jaunâtre, qu'on redissout dans un excès d'iodure de potassium; la liqueur est soumise ensuite à l'évaporation. (M. Anthon.)

Le fluorure de zinc est très peu soluble dans l'eau, et plus soluble dans l'acide fluorhydrique.

CYANURE DE ZINC. ZnCy.

Ce corps est blanc, insoluble dans l'eau, et laisse, quand on le calcine, un résidu noir de carbure de zinc. On l'obtient facilement en précipitant

l'acétate de zinc par une dissolution d'acide cyanhydrique, ou le sulfate de zinc par le cyanhydrate d'ammoniaque.

Le cyanure de zinc forme, avec la plupart des cyanures alcalins et terreux, des combinaisons solubles et cristallisables.

SULFURE DE ZINC. ZnS.

Zn.	406,50	67,02
S	200,00	32,98
	606,50	100,00

Le sulfure de zinc hydraté qu'on obtient en versant un sulfure soluble dans un sel de zinc, ou en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acétate de zinc, est une poudre blanche, légère, insoluble dans l'eau; il est attaqué à chaud par l'acide chlorhydrique concentré.

Le sulfure anhydre peut être préparé par un grand nombre de procédés; mais on l'obtient, en général, en distillant à plusieurs reprises un mélange de fleurs de soufre et d'oxyde de zinc.

On produit du sulfure de zinc cristallisé identique avec la blende en décomposant au rouge le chlorure de zinc en vapeur par l'acide sulfhydrique. (M. Durocher.)

On peut aussi préparer le sulfure de zinc en décomposant, à la température de 175°, le chlorure de zinc par un sulfure alcalin. (M. de Sénarmont.)

Le zinc détone quelquefois quand on le chauffe avec du soufre ou avec certains sulfures, tels que le cinabre et le persulfure de potassium.

Le sulfate de zinc chauffé avec du charbon est réduit à l'état de sulfure.

Le sulfure de zinc anhydre préparé par les méthodes précédentes est une poudre jaune beaucoup plus difficile à fondre que le zinc; il se dissout avec lenteur dans l'acide chlorhydrique concentré, en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de zinc se combine avec les sulfures alcalins. On peut produire un sulfure double de zinc et de sodium, en fondant le sulfure de zinc avec le carbonate de soude. (M. Berthier.)

État naturel.

Le sulfure de zinc natif est connu sous le nom de *blende*. Il se rencontre en général dans les roches de transition ou dans les terrains primitifs stratiformes. Ses formes dérivent du système cubique et donnent par le clivage des tétraèdres, des octaèdres et des dodécaèdres.

Souvent la blende est amorphe, d'une structure lamellaire ou fibreuse. Sa couleur varie du jaune au brun et au noir. Elle n'est que difficilement attaquée par les acides azotique et chlorhydrique.

On rencontre rarement le sulfure de zinc à l'état de pureté ; il contient en général des sulfures de fer, de cadmium, de plomb, de cuivre, d'arsenic, de l'alumine, de la silice, de la magnésie et du fluorure de calcium.

Le sulfure de zinc grillé au rouge sombre se transforme en sous-sulfate en dégageant de l'acide sulfureux ; mais à une température plus élevée, ce dernier sel se décompose et laisse pour résidu de l'oxyde de zinc. Le grillage complet de la blende est assez difficile.

On retire tout le zinc contenu dans la blende, en distillant ce sulfure avec 1 partie de charbon et 5 parties et un tiers de carbonate de chaux. (Berzelius.)

OXYSULFURES DE ZINC.

On rencontre dans la nature un oxysulfure de zinc cristallisé qui a pour formule : $ZnO,4ZnS$. Ce corps a été trouvé aussi dans des produits métallurgiques. (M. Karsten, M. Rammelsberg.)

L'oxysulfure de zinc est cristallisé en prismes réguliers à 6 pans, de couleur jaune, et d'une densité égale à 3,9.

On obtient un autre oxysulfure (ZnO,ZnS) en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur du sulfate de zinc chauffé au rouge.

AZOTATE DE ZINC. $ZnO,AzO^5,6HO$.

ZnO	506,50	27,30
AzO^5	675,00	36,35
$6HO$	675,00	36,35
	1856,50	100,00

Le zinc est facilement attaqué par l'acide azotique, et produit une dissolution incolore d'azotate de zinc qui, par l'évaporation, laisse déposer des prismes quadrilatères aplatis, terminés par des pyramides. Ces cristaux sont déliquescents, solubles dans l'alcool, perdent 3 équivalents d'eau lorsqu'on les expose à une légère chaleur, et se décomposent bien avant le rouge sombre, en laissant d'abord un résidu de sous-azotate de zinc, et en dernier lieu de l'oxyde pur.

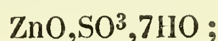
Ce sel est sans usages. On l'obtient facilement exempt de fer, en traitant le zinc du commerce par de l'acide azotique étendu et en quantité insuffisante pour attaquer tout le métal.

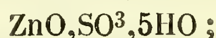
SULFATE NEUTRE DE ZINC. $SO^3,ZnO,7HO$.

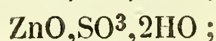
SO^3	500,00	27,87
ZnO.	506,50	28,23
7HO.	787,50	43,90
	1794,00	100,00

Le sulfate de zinc est incolore; lorsqu'il cristallise à la température ordinaire, il contient 43,9 pour 100 d'eau ou 7 équivalents. Les cristaux affectent la forme prismatique et sont semblables aux cristaux de sulfate de magnésie. Lorsqu'on fait bouillir ce sel pendant quelque temps avec de l'alcool à 36°, il se déshydrate en partie et donne naissance à un sulfate qui renferme 5 équivalents d'eau. Le sel qui se précipite entre + 45 et + 55° contient aussi 5 équivalents d'eau. (M. I. Pierre.)

Si l'on traite par l'alcool anhydre l'un de ces deux sulfates, ou si l'on verse de l'acide sulfurique monohydraté dans leur dissolution concentrée, on obtient un quatrième hydrate qui a pour formule : $SO^3,ZnO,2HO$; à 100°, les divers degrés d'hydratation du sulfate de zinc sont ramenés à l'état de ZnO,SO^3,HO, et le sel se fond à cette température dans son eau de cristallisation. Le sulfate de zinc forme donc les hydrates suivants :


$ZnO,SO^3,7HO$;


$ZnO,SO^3,5HO$;

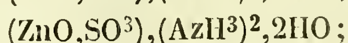

$ZnO,SO^3,2HO$;

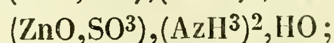

ZnO,SO^3,HO.

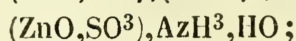
Le sulfate le mieux connu a pour formule : $ZnO,SO^3,7HO$. Il est soluble dans deux fois et demie son poids d'eau à la température ordinaire, et dans son propre poids d'eau à 100° ; il est insoluble dans l'alcool. Exposé à l'action de la chaleur, il commence par se déshydrater, puis il perd de l'oxygène et de l'acide sulfureux, et se change en un sulfate basique qu'une température rouge décompose complétement en acide sulfureux, en oxygène et en oxyde de zinc. Calciné avec du charbon dans une cornue de grès, le sulfate de zinc laisse distiller du zinc métallique.

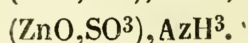
Le sulfate de zinc peut se combiner avec l'ammoniaque ; 2 équivalents de sulfate de zinc anhydre condensent 5 équivalents de gaz ammoniac (M. H. Rose). Par la voie humide, le sulfate de zinc s'unit également à l'ammoniaque et forme des sels ammoniés qui ont pour formules :


$(ZnO,SO^3),(AzH^3)^2,4HO$;


$(ZnO,SO^3),(AzH^3)^2,2HO$;


$(ZnO,SO^3),(AzH^3)^2,HO$;

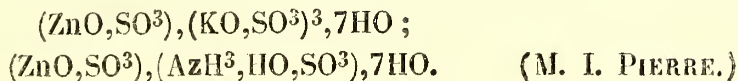

$(ZnO,SO^3),AzH^3,HO$;


$(ZnO,SO^3),AzH^3$. (M. R. Kane.)

Une chaleur modérée chasse entièrement l'ammoniaque de ces sels et laisse comme résidu le sulfate de zinc non altéré.

Le sulfate de zinc produit des sels doubles avec plusieurs autres sulfates, et particulièrement avec les sulfates de potasse, d'ammoniaque, de magnésie et de fer. Ces sels doubles cristallisent en général avec la plus grande régularité.

Les sulfates alcalins, en se combinant avec le sulfate de zinc, forment des sels qui contiennent le même nombre d'équivalents d'eau que le sulfate de zinc cristallisé à 15°. Ces composés ont pour formules :



$$(ZnO,SO^3),(KO,SO^3)^3,7HO\ ;$$
$$(ZnO,SO^3),(AzH^3,HO,SO^3),7HO. \qquad \text{(M. I. Pierre.)}$$

Il existe un sulfate double de zinc et de magnésie qui contient 14 équivalents d'eau ; on peut le considérer comme résultant de l'union directe des deux sulfates hydratés : $ZnO,SO^3,7HO$ et $MgO,SO^3,7HO$.

Lorsque ce sel cristallise au-dessus de 35°, il ne contient plus que 10 équivalents d'eau, et correspond à une combinaison de deux sulfates à 5 équivalents d'eau.

Préparation.

Le sulfate de zinc du commerce provient du grillage de la blende : il contient ordinairement du sulfate de magnésie et des traces de sulfates de fer et de cuivre. On le fait fondre dans son eau de cristallisation, et on le coule en masses, qui sont tantôt cristallines, tantôt amorphes et compactes. Il est désigné quelquefois sous le nom de *vitriol blanc*.

Pour obtenir le sulfate de zinc pur, on dissout le zinc du commerce dans l'acide sulfurique faible, et l'on fait passer un excès de chlore dans la liqueur pour suroxyder le fer. On fait légèrement chauffer la dissolution avec du carbonate de zinc, qui précipite le sesqui-oxyde de fer ; il ne reste plus qu'à filtrer la liqueur et à l'évaporer, pour obtenir des cristaux de sulfate de zinc pur.

Usages.

On emploie le sulfate de zinc dans quelques opérations de teinture ; on s'en sert aussi en médecine pour le traitement des maladies des yeux.

Le sulfate de zinc neutre est employé à Paris depuis plusieurs années pour la désinfection des fosses d'aisances. Les eaux vannes sont conduites par les égouts dans la Seine.

SULFATES DE ZINC BASIQUES.

Il existe plusieurs sulfates de zinc basiques, dans lesquels 1 équivalent d'acide sulfurique est combiné avec 2, 3, 4, 6 et 7 équivalents d'oxyde de zinc.

Ces sels basiques, soumis à l'action d'une chaleur modérée, perdent leur eau de combinaison; le résidu, repris par l'eau, donne une dissolution de sulfate neutre de zinc et un résidu d'oxyde.

SULFITE ET HYPOSULFITE DE ZINC.

L'acide sulfureux dissous dans l'eau attaque rapidement le zinc sans dégager de gaz, et donne naissance à un mélange de sulfite et d'hyposulfite.

On croyait, avant les recherches de MM. Fordos et Gélis, que dans cette réaction une partie de l'acide sulfureux était décomposée, et cédait son oxygène au métal; mais ces chimistes ont démontré que l'acide sulfureux agit sur le zinc, en présence de l'eau, comme les autres acides: l'eau est décomposée, son oxygène se porte sur le métal pour former de l'oxyde de zinc qui s'unit à l'acide sulfureux; l'hydrogène à l'état naissant réduit l'acide sulfureux en produisant de l'acide sulfhydrique qui, en présence d'un excès d'acide sulfureux, ne peut former de sulfure de zinc, mais qui, en réagissant sur le sulfite, donne naissance à de l'hyposulfite de zinc.

Pour prouver l'exactitude de cette explication, MM. Fordos et Gélis ont démontré d'abord que l'hydrogène à l'état naissant transforme facilement l'acide sulfureux en acide sulfhydrique, et que dans la réaction de l'acide sulfureux sur le zinc, lorsque les liqueurs cessent d'être acides, il se forme toujours du sulfure de zinc.

Le sulfite de zinc est peu soluble; il cristallise facilement. Sa formule est: $ZnO,SO^2,2HO$.

L'hyposulfite de zinc est très peu stable; il ne peut être évaporé, même dans le vide, sans se décomposer en sulfure et en trithionate de zinc: $2(ZnO,S^2O^2) = ZnS + ZnO,S^3O^5$.

CARBONATE NEUTRE DE ZINC. ZnO,CO^2.

ZnO	506,50	64,81
CO^2	275,00	35,19
	781,50	100,00

Ce sel se rencontre dans la nature en petits cristaux et plus souvent sous des formes épigéniques, empruntées à la chaux carbonatée; on le trouve aussi en stalactites et en masses amorphes.

Il est connu des minéralogistes sous les noms de *smithsonite*, *calamine*, *zinconite*.

Le carbonate de zinc naturel est souvent mélangé au silicate de zinc,

aux carbonates de fer, de cuivre et à la galène. Sa composition est représentée par ZnO,CO^2.

Le carbonate neutre de zinc peut être préparé en décomposant à la température de 150° le chlorure de zinc par le carbonate de chaux ou le bicarbonate de soude. On obtient ainsi une poudre blanche anhydre, composée de cristaux extrêmement petits et facilement décomposable par les acides. (M. de Sénarmont.)

Quand on fait digérer un carbonate de zinc avec une dissolution de bicarbonate d'ammoniaque, on obtient un carbonate neutre hydraté $(ZnO,CO^2)^2,HO$ qui est très dense et n'a plus l'aspect gélatineux du carbonate basique. (M. Deville.)

CARBONATES DE ZINC BASIQUES.

Le précipité qui se forme lorsqu'on verse un carbonate alcalin dans une dissolution de zinc a pour formule : $(ZnO)^5,(CO^2)^2,3HO$. (Berzelius.)

Ce carbonate basique est insoluble dans l'eau pure, mais il est légèrement soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Sa composition permet de le considérer comme résultant de l'union de 2 équivalents de carbonate neutre de zinc avec 3 équivalents d'hydrate d'oxyde de zinc : $(ZnO,CO^2)^2,(ZnO,HO)^3$.

Du reste, le précipité que l'on obtient en décomposant un sel de zinc par un carbonate soluble n'a pas toujours la même composition : on a analysé un précipité ayant pour formule : $(ZnO)^3,CO^2,4HO$ (M. Wackenroder); le carbonate de zinc obtenu par précipitation peut ne renfermer que 3 équivalents d'eau : $(ZnO)^3,CO^2,3HO$ (M. Wittstein). Il est à présumer que l'oxyde et le carbonate de zinc peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions.

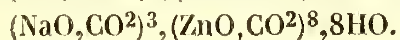
On a préparé un carbonate de zinc cristallisé en dissolvant de l'oxyde de zinc dans la potasse ou la soude, et en abandonnant la dissolution à elle-même au contact de l'air ; elle absorbe ainsi peu à peu de l'acide carbonique. (M. Wœhler.)

Le carbonate de zinc, soumis à l'action de la chaleur, perd son eau en même temps que son acide carbonique, et laisse un résidu d'oxyde de zinc.

Le carbonate de zinc récemment précipité se dissout dans une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque ; la liqueur laisse déposer peu à peu des cristaux incolores formés de 2 équivalents de carbonate neutre de zinc et de 1 équivalent d'ammoniaque : $(ZnO,CO^2)^2,AzH^3$. (M. Favre.)

Le carbonate de zinc forme avec les carbonates de potasse et de soude des sels doubles cristallisés, qui ont pour formules :


$(KO,2CO^2)^4,(ZnO,CO^2)^3,8HO$;


$(NaO,CO^2)^3,(ZnO,CO^2)^8,8HO$. (M. H. Deville.)

PHOSPHATES DE ZINC.

Le phosphate de zinc obtenu en précipitant un sel de zinc par le phosphate neutre de soude est blanc, léger, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide phosphorique.

Le phosphate de zinc tribasique $(ZnO)^3,PhO^5$ est un précipité blanc, gélatineux, qui devient peu à peu grenu.

Ces deux phosphates de zinc se combinent, le premier avec 2 équivalents d'ammoniaque, le second avec un seul équivalent de ce même corps. Ces composés s'obtiennent en précipitant par un phosphate soluble une dissolution de chlorure de zinc ammoniacal contenant un excès d'ammoniaque. (M. Bette.)

Lorsqu'on verse un phosphate soluble dans un mélange d'un sel de zinc et d'un sel de cobalt, on obtient des phosphates doubles, d'un rose pur ou d'un beau bleu, en petits cristaux brillants, soyeux et doux au toucher. Le sel rose a pour formule : $(ZnO)^3,CbO,(PhO^5)^2,6HO$. (M. F. Domonte.)

CHROMATES DE ZINC.

Le chromate neutre de zinc est soluble dans l'eau. On obtient des cristaux jaunes, isomorphes avec ceux du sulfate de zinc à 7 équivalents d'eau et représentés par $ZnO,CrO^3,7HO$, en saturant une dissolution d'acide chromique avec du carbonate de zinc et évaporant la liqueur. Les cristaux ainsi préparés perdent complétement leur eau par l'action de la chaleur.

Le chromate de zinc quadribasique s'obtient en faisant bouillir le chromate neutre de zinc avec un excès de carbonate de zinc. La liqueur laisse déposer une poudre jaune cristalline dont la composition est représentée par $(ZnO)^4,CrO^3,5HO$.

Quand on fait digérer pendant longtemps ce dernier sel avec un excès d'ammoniaque caustique et qu'on ajoute de l'alcool au mélange, de manière à produire un précipité permanent, on obtient de petits cristaux cubiques d'un sel neutre ammonié : $ZnO,CrO^3,2AzH^3,5HO$.

Le chromate neutre de zinc se combine avec les chromates de potasse et d'ammoniaque.

Quand on verse du sulfate de zinc dans une dissolution de chromate neutre de potasse, il se forme un précipité floconneux, jaune orangé, qui se transforme peu à peu en une poudre cristalline d'une teinte plus claire. La liqueur reste jaune, même quand on ajoute un grand excès de zinc. Le précipité est un chromate double de zinc et de potasse qui se dissout partiellement dans l'eau froide, et surtout dans l'eau bouillante, en se

changeant en un sel basique d'un jaune moins foncé, qui est insoluble dans l'eau. Chauffé au rouge, le chromate double de zinc et de potasse donne du chromate de potasse et une combinaison d'oxyde de chrôme et d'oxyde de zinc d'un brun violacé. (M. Woehler.)

Le chromate double de zinc et d'ammoniaque s'obtient en saturant avec de l'ammoniaque le chromate neutre de zinc, de manière à redissoudre le précipité qui s'est d'abord formé. En versant de l'alcool dans la liqueur, on obtient des cristaux jaunes groupés en feuilles de fougère, qui ont pour formule : $[(AzH^3,HO)^2,CrO^3],(ZnO,CrO^3)^2,7HO$. Ces cristaux sont décomposés par l'eau et transformés en un sel basique insoluble.

(M. Malaguti.)

FULMINATE DE ZINC. $(ZnO)^2,Cy^2O^2$.

Pour préparer le fulminate de zinc, on forme un amalgame de zinc en agitant 1 partie de mercure avec 2 parties de limaille de zinc et 24 parties d'eau ; l'amalgame se dépose quand on abandonne le mélange pendant quelque temps à une température de 25 à 30°. La liqueur claire est évaporée dans le vide et laisse déposer le fulminate de zinc sous la forme de paillettes rhomboïdales incolores qu'on ne peut plus redissoudre dans l'eau, même à l'aide de la chaleur.

Le fulminate de zinc détone quand on le chauffe à 175° en produisant une flamme rouge ; il détone aussi par le choc, par le frottement ou par le contact de l'acide sulfurique concentré. Il se dissout dans les acides étendus et dans les alcalis ; sa dissolution est décomposée par le chlore et laisse déposer un corps jaune, oléagineux, d'une odeur forte, qui n'est pas explosif. Lorsque, au lieu d'évaporer dans le vide la dissolution du fulminate de zinc, on la soumet à l'action d'une chaleur ménagée, on obtient une masse friable, d'un jaune foncé, qui détone par l'action de la chaleur, mais qui ne fait pas explosion au contact de l'acide sulfurique concentré comme le fulminate cristallisé en paillettes. (Ed. Davy.)

Le fulminate de zinc se combine avec les fulminates alcalins et terreux et avec les fulminates de manganèse, de cobalt, de nickel, de cadmium ; ces sels doubles peuvent cristalliser et sont représentés par la formule générale MO,ZnO,Cy^2O^2.

MINERAIS DE ZINC.

Bien que les minéraux qui contiennent du zinc soient nombreux, il n'y en a que trois qui soient assez abondants pour servir de minerais, et encore l'un d'eux, le silicate, étant irréductible par le charbon, ne peut servir à la fabrication du zinc par les procédés actuellement employés ; les



minerais de zinc se réduisent donc à deux, qui sont la *calamine* et la *blende*.

La *calamine*, carbonate de zinc anhydre, est le plus abondant des minerais de zinc, et jusque dans ces dernières années il a été employé presque exclusivement à la fabrication du zinc métallique et du laiton. Ses cristaux sont blancs ou jaunâtres, d'un éclat vitreux et perlé, transparents ou opaques, et dérivent d'un rhomboèdre dont l'angle est de 107° 40'. Souvent la calamine est compacte et mélangée d'oxyde de fer hydraté, qui la colore en jaune, en brun ou en rouge ; on est alors exposé à la confondre avec certains minerais de fer ; elle contient ordinairement du carbonate de chaux ; sa densité est 4,442 ; elle se dissout avec effervescence dans les acides.

La calamine se trouve toujours en amas à la séparation des terrains de transition et des terrains secondaires, ordinairement dans les calcaires très magnésiens. Les principaux gîtes de calamine sont situés entre Aix-la-Chapelle et Liége ; ils alimentent les usines de la Vieille et de la Nouvelle-Montagne, de Stolberg, etc. ; on cite également les gîtes situés près de Tarnowitz, qui alimentent les nombreuses usines de la haute Silésie.

Tantôt on soumet seulement la calamine à un cassage et à un triage à la main (Vieille-Montagne), tantôt on lui fait subir une préparation mécanique complète (haute Silésie).

Avant d'être réduite, la calamine est presque toujours exposée pendant plusieurs mois à l'influence des agents atmosphériques, qui la débarrassent des pyrites et des corps argileux avec lesquels elle se trouve mélangée.

La *blende*, sulfure de zinc, est un minéral d'un aspect très varié. La plus pure est transparente et d'un jaune de soufre ; mais le plus souvent elle est d'un brun rouge, ou verdâtre et même noire, tantôt translucide et tantôt opaque, jouissant quelquefois d'un éclat très vif ; sa cassure est lamelleuse, fibreuse ou grenue ; elle peut être dure ou fragile ; sa densité varie de 3,8 à 4,0 ; elle est souvent cristallisée en tétraèdres, octaèdres ou dodécaèdres rhomboïdaux ; elle est infusible et se transforme en oxyde de zinc par le grillage.

La blende est une substance de filon qui accompagne ordinairement le sulfure de plomb, mais qui se trouve aussi en filons isolés. On l'exploite dans quelques localités pour la fabrication du zinc et du laiton, notamment en Angleterre, sur les bords du Rhin et à Vienne (Isère).

La blende est soumise à une préparation mécanique très soignée, non seulement pour enlever les gangues ou matières pierreuses, mais aussi pour la séparer de la galène ou sulfure de plomb qu'elle contient presque toujours, et dont la présence déterminerait rapidement l'usure des pots, des moufles ou des cornues dans lesquels s'opère la réduction.

Dans certains hauts fourneaux, qui traitent des minerais zincifères, il

se forme, près du gueulard, des dépôts verdâtres, connus sous le nom de *tuties* ou *cadmies*, qui sont presque exclusivement composés d'oxyde de zinc coloré par un peu d'oxyde de fer. On s'en sert quelquefois pour la fabrication du zinc et pour celle du laiton.

Voici la composition de plusieurs espèces de minerais de zinc :

Blendes.

	Vienne.	Luchon.	Angleterre.	L'Argentière.	Chéronies.
Sulfure de zinc. . . .	94,5	94,5	92,2	63,5	82,5
Protosulfure de fer. .	3,3	5,4	6,3	11,7	16,2
Gangue.	»	»	1,5	24,9	»

Composition des principales calamines.

	Silicate anhydre de New-Jersey.	Silicate anhydre de la Vieille-Montagne.	Calamine ordinaire de la Vieille-Montagne.	Calamine électriq. de Brisgaw.
Oxyde de zinc	71,3	63,2	5,4	66,4
Silice.	25,0	25,6	2,0	26,2
Eau	»	1,0	0,6	7,4
Oxyde de manganèse.	2,7	»	»	»
Carbonate de zinc . .	»	»	89,0	»
Oxyde de fer	0,7	4,8	3,0	»
Argile	»	3,4	»	»

La calamine calcinée et blutée contient :

Oxyde de zinc.	64,7
Oxyde de fer	8,3
Acide carbonique et eau. . .	7,2
Sable et silice combinés . . .	19,5

Cadmies.

	Niederbrunn.	Namur.	Ancram.
Oxyde de zinc. . . .	86,6	91,0	93,5
Oxyde de plomb. . .	8,8	5,1	»
Protoxyde de fer. . .	3,0	1,6	3,5
Sable.	1,0	1,8	»
Charbon.	»	1,0	1,0

EXTRACTION DU ZINC.

Le traitement métallurgique des minerais de zinc comprend deux opérations bien distinctes : la calcination ou le grillage du minerai, et la

réduction de l'oxyde par le charbon dans des appareils distillatoires convenablement disposés.

Le zinc est toujours extrait de ses minerais par distillation.

On calcine la calamine pour chasser l'eau et l'acide carbonique qu'elle contient. Cette opération s'exécute, en Belgique, dans des fours coulants analogues aux fours à chaux; en Angleterre, cette calcination se fait dans des fours à réverbère, où l'on brûle de la houille; dans la Silésie et la Carinthie, on calcine les minerais de zinc dans des fours à réverbère chauffés par les flammes perdues des fours de réduction.

Le grillage de la blende a pour but de ramener ce sulfure à l'état d'oxyde; il est très rare qu'on y arrive en une seule opération : ordinairement on fait d'abord subir à la blende en morceaux un premier grillage pour la désagréger et chasser la plus grande partie du soufre qu'elle contient. Ce grillage s'exécute, soit dans des fours à réverbère chauffés au bois, à la houille ou à flammes perdues, soit dans des fours coulants à cuisson continue, soit dans des fourneaux à cuve à courant d'air forcé. Le soufre contenu dans la blende permet de n'user du combustible qu'au commencement de la mise en feu : en chargeant les fours avec de la blende et un peu de nitre, on peut employer le mélange gazeux qui se dégage au gueulard pour la fabrication de l'acide sulfurique. La blende, ainsi grillée une première fois, est finement pulvérisée et grillée de nouveau dans un four à réverbère, qui est ordinairement chauffé par les flammes perdues du four de réduction.

Le minerai étant ramené par le grillage ou la calcination à l'état d'oxyde, est mélangé avec son volume d'escarbilles de coke ou de houille sèche grossièrement concassée, puis chargé dans les vases où s'opère la distillation, d'après l'une des méthodes suivantes.

Méthode anglaise.

En Angleterre, le four de réduction a la forme d'un four de cristallerie circulaire; on charge le minerai dans des pots ou creusets placés sur une banquette au milieu de laquelle se trouve le foyer (pl. XXXII, fig. 4). La voûte porte des ouvertures qui servent pour l'enfournement des pots. Le fond de chaque pot est percé et traversé par un tube de fer passant par une ouverture pratiquée dans la banquette; ce tube est fermé avant la charge par un tampon de bois qui se carbonise rapidement, et forme une sorte d'éponge qui laisse facilement passer le zinc en vapeur, tandis qu'il retient les matières chargées dans le pot. La charge terminée, on ferme chaque pot avec un couvercle. Le zinc réduit distille et vient se condenser en grappes dans le tube de fer et dans une allonge verticale de tôle que l'on place au-dessous. On le fait tomber de temps à autre avec une tringle de fer chauffée au rouge. On a renoncé à faire plonger

l'extrémité inférieure de l'allonge dans l'eau, parce qu'il se produisait alors une plus grande quantité de poussières zincifères, et surtout parce qu'il en résultait, dans l'intérieur du pot, une pression qui retardait le dégagement des vapeurs de zinc, et tendait à les chasser dans l'intérieur du fourneau par les fissures du pot ou de son couvercle.

Un four de six pots produit 150 kilogrammes de zinc par vingt-quatre heures.

Voici la description détaillée du four représenté (pl. XXXII, fig. 4) :

aa, petits murs de briques, que l'on détruit à volonté pour introduire les creusets; C, cendrier; *dd*, trous pratiqués à la partie supérieure de la voûte, servant à laisser passer la cheminée et à charger les creusets; *gg*, bassins de réception, de tôle; *hh*, tubes cylindriques de tôle qui conduisent le zinc dans le bassin de réception; II, creusets; J, cône servant de cheminée, percé de portes KK, qui correspondent aux creusets.

Méthode belge.

Les fours de réduction, généralement usités en Belgique, ont la forme d'un parallélipipède rectangle surmonté d'un berceau cylindrique (pl. XXXIII, fig. 1 et 2). Ils renferment ordinairement huit rangées de cornues cylindriques; les sept premières rangées sont de six cornues, et la dernière est de quatre, en tout quarante-six cornues par four. Les cornues sont placées dans le four de manière à présenter une inclinaison de 1/5 à 1/6 de l'arrière à l'avant. On ferme l'ouverture des cornues, d'abord par des tubes coniques de fonte, puis par des allonges de tôle que l'on emmanche sur l'extrémité des tubes de fonte. Chaque opération dure vingt-quatre heures; pendant ce temps on fait quatre coulées en enlevant seulement les allonges, et raclant avec une curette les tubes de fonte, pour faire tomber dans des poches de tôle le zinc qui s'est condensé à la base des tubes de fonte, et que l'on coule dans des lingotières. Plus la température est élevée, plus le rendement en zinc est considérable, toutes choses égales d'ailleurs. Chaque four produit moyennement, par vingt-quatre heures, 300 kilogrammes de zinc, et 25 kilogrammes de poussières zincifères. Une charge se compose de 500 kilogrammes de calamine et de 250 kilogrammes de charbon, ce qui fait à peu près un volume égal des deux matières.

La casse des cornues est toujours considérable; un fourneau marche bien quand il ne consomme que quatre ou cinq cornues par vingt-quatre heures. La confection des cornues doit être très soignée : leur pâte se compose de parties égales d'argile cuite et d'argile crue; un mélange inégal, une dessiccation trop rapide, rendent les cornues poreuses, et font qu'elles se recouvrent extérieurement, pendant l'opération, d'une croûte cristalline d'oxyde de zinc qui intercepte en quelques points le passage

de la flamme : on dit alors que les cornues *fleurissent*. Ces cornues pro duisent peu de zinc et nuisent au travail des autres ; on doit s'empresser de les remplacer.

Voici la description détaillée du fourneau belge :

A, foyer : la flamme pénètre dans le four par des ouvreaux BB ; CC, carneaux placés au sommet de la voûte, débouchant dans la cheminée, qui sert pour quatre fours : cette cheminée est divisée en quatre compartiments, portant chacun un registre particulier DD, qui sert à régler le tirage ; EE, cornues de terre dans lesquelles on introduit le mélange de calamine et de charbon ; FF, tubes coniques de fonte qui sont réunis aux cornues au moyen d'un mélange de terre et d'argile ; GG, allonges de tôle qui sont emmanchées sur l'extrémité des tubes de fonte.

Le zinc se condense dans les tubes F et les allonges G.

Méthode silésienne.

En Silésie, la réduction du minerai de zinc s'opère dans des espèces de moufles reposant à plat sur les deux côtés du four de réduction, dont le milieu est occupé par le foyer (pl. XXXII, fig. 1). Ces moufles sont accolés deux par deux, et placés sous de petites voûtes qui coupent à angle droit la voûte qui règne sur le foyer. Près de la partie antérieure de chacune de ces voûtes secondaires, se trouve une ouverture communiquant avec les cheminées, qui permet de régulariser l'appel, et, par suite, de distribuer la chaleur dans l'intérieur du four. Les fours de réduction renferment, en général, cinq moufles, et sont accolés deux par deux ; les flammes perdues sont utilisées pour la refonte du zinc, la calcination ou le grillage du minerai et la cuisson des moufles.

La partie antérieure de chaque moufle est fermée par une plaque d'argile cuite présentant deux ouvertures : l'une, inférieure, par laquelle on enlève les résidus, et que l'on tient habituellement bouchée avec une petite plaque d'argile ; l'autre, supérieure, qui reçoit une allonge horizontale de terre ou *botte*, à laquelle on adapte ensuite une seconde allonge verticale nommée *pot*. On a obtenu dans ces derniers temps un rendement plus considérable en adaptant aux fours silésiens le mode de condensation des fours belges.

La charge est opérée au moyen d'une cuiller demi-cylindrique qu'on introduit par l'allonge horizontale dans le moufle ; aussitôt après, on bouche l'ouverture de cette allonge avec une plaque de terre cuite qui est lutée avec de l'argile ; on ferme ensuite le devant des embrasures avec une porte mobile formée d'un châssis de fonte et d'un treillis de fil de fer, que l'on garnit de petits morceaux de briques et d'argile ; au milieu de cette porte s'en trouve une autre plus petite, qui sert à introduire un

ringard pour déboucher l'allonge horizontale quand elle est obstruée (ce qui arrive rarement), et surtout à refroidir les allonges quand elles sont trop chaudes. Une heure après le chargement, le zinc commence à tomber en gouttelettes, et il se dégage d'abondantes vapeurs que les ouvriers enflamment au moyen d'une barre de fer chauffée au rouge ; il en résulte une certaine perte en zinc; mais, sans cette précaution, la seconde allonge resterait froide et s'obstruerait très facilement ; et encore il est nécessaire de déboucher de temps en temps l'allonge au moyen d'une tige de fer recourbée à angle droit. Chaque opération dure vingt-quatre heures, et produit, par four de vingt moufles, 180 kilogrammes de zinc environ. On n'enlève les résidus que tous les trois jours.

Le zinc brut ainsi obtenu est refondu dans des pots de terre chauffés à flammes perdues, et coulé en lingots.

Nous donnons ici l'indication détaillée des parties qui composent le four silésien :

a, cendrier : on y recueille les escarbilles, qui sont ensuite employées à la réduction ; *b*, grille ; *c*, ouverture de la chauffe ; *d*, foyer dont les parois sont de briques réfractaires ; *e*, voûte construite d'une seule pièce avec un mélange d'argile et de sable ; *f*, moufles ; *g*, plateau d'argile portant deux ouvertures, l'une pour le passage des allonges, l'autre pour le chargement et le nettoyage des moufles ; *h*, allonges ; *i*, récipient où se rend le zinc ; *k*, ouvertures pour le dégagement de la flamme ; *ll*, parois du fourneau ; BB, banquettes sur lesquelles on pose les moufles. Q, secondes allonges dans lesquelles s'emboîtent les allonges *h* ; *y* petites voûtes sur lesquelles sont placées les allonges.

Quelle que soit la méthode employée pour réduire les minerais de zinc, on consomme de 6 à 8 parties de houille pour une partie de zinc brut produit avec des minerais rendant 25 à 30 pour 100 de zinc.

Laminage du zinc.

Le zinc destiné au laminage est d'abord purifié par une fusion ; on le puise ensuite avec une poche et on le coule dans des lingotières. Les couches supérieures sont les plus pures ; les couches inférieures où le plomb et le fer se sont rassemblés sont impropres au laminage, et donnent du zinc qui est employé au moulage, à la fabrication des couleurs à base de zinc, etc. La refonte du zinc se fait quelquefois dans des chaudières de fonte, mais le zinc se combine alors avec une petite quantité de fer ; il est mieux d'opérer la fusion dans des fours à réverbère, dont la sole est d'argile réfractaire. Ces fours n'ont qu'une porte placée sous la cheminée et à l'opposé de la grille ; on charge les lingots de zinc brut près de l'autel, et le zinc, au fur et à mesure qu'il fond, coule sur la sole

et vient se rassembler dans le bassin de réception placé devant la porte de travail ; on le puise dans ce bassin pour le couler dans les lingotières ; la température doit être aussi basse que possible.

Le réchauffage des lingots et des feuilles de zinc s'exécute, soit dans des fours dormants analogues à ceux qu'on emploie pour la tôle, soit dans des fours à réverbère chauffés par les flammes perdues du four à refondre le zinc. Le laminage ne peut se faire qu'à une température dont les limites, très rapprochées, sont comprises entre 120° et 150°. En deçà et au delà de ces limites, le zinc devient cassant.

FABRICATION DU BLANC DE ZINC.

La fabrication du blanc de zinc est fondée sur un principe fort simple ; elle consiste à brûler des vapeurs de zinc dans un courant d'air chaud et à recueillir l'oxyde ainsi formé.

La planche XXXIV représente les appareils employés à l'usine du Pont d'Asnières, près Paris, appartenant à la Société de la Vieille-Montagne.

Le zinc est introduit dans des cornues de terre réfractaire CC..., qui ont la forme de demi-cylindres très aplatis ; ces cornues portent près de leur embouchure un rebord saillant de plusieurs centimètres qui empêche le zinc fondu de s'écouler (fig. 3). Le four dans lequel on chauffe les cornues (fig. 1 et 2) est disposé comme un four silésien ; il contient vingt cornues placées à droite et à gauche sur deux rangs superposés. Un même foyer F, dans lequel on brûle de la houille, chauffe les deux séries de dix cornues. La planche XXXIV ne représente qu'une seule de ces deux séries avec l'appareil de condensation où l'oxyde de zinc vient se déposer.

La température étant portée au rouge blanc, le zinc distille et ses vapeurs viennent se rendre dans une série de petites chambres de maçonnerie GG... appelées *guérites* (fig. 1 et 2). Dans chacune de ces guérites viennent s'ouvrir deux cornues placées l'une au-dessus de l'autre ; dans la paroi antérieure de la guérite sont pratiquées deux portes qu'on ouvre pour charger le zinc dans les cornues : ces portes sont percées d'orifices par lesquels on introduit de temps en temps des ringards afin de dégager les embouchures des cornues des flocons d'oxyde de zinc qui les obstruent. Un courant d'air pénètre dans la guérite par un conduit incliné *a* qui débouche à sa partie inférieure ; le zinc réduit en vapeurs brûle au contact de l'air et l'oxyde est entraîné par le courant d'air dans une série de chambres de condensation. Une certaine quantité de zinc échappe à l'oxydation : elle retombe en gouttelettes dans le conduit *a*, à l'extrémité duquel on la recueille mélangée d'oxyde de

zinc. La guérite est recouverte d'une sorte d'entonnoir de tôle AB dont les parois sont inclinées du côté d'un conduit *b* pratiqué dans l'épaisseur des murs de séparation des guérites et dans lequel vient tomber une partie de l'oxyde de zinc formé ; le reste se rend par un tuyau BE dans une grande chambre M construite avec des feuilles de tôle clouées à plats joints ; cette chambre est munie à sa partie inférieure de trémies TT... dans lesquelles l'oxyde de zinc se rassemble. L'air qui sort de la chambre M entraîne encore de l'oxyde de zinc qu'il dépose dans une série de chambres NN... construites avec de la toile d'un tissu serré et qui se terminent par des trémies également de toile. Enfin l'air qui sort des chambres de toile se rend dans une cheminée qui détermine un tirage dans tout l'appareil. L'air qui entre dans la chambre M est à la température de 150° ; quand il passe dans les chambres de toile NN..., sa température s'est abaissée jusqu'à 50° ; il parcourt ainsi un espace de 1200 mètres environ. Dans l'intérieur des chambres sont placées des cloisons attachées à la partie supérieure et à la partie inférieure alternativement, de manière que le trajet du courant d'air soit aussi long que possible.

Les produits sont de qualité variable suivant les points où on les recueille. A l'extrémité du conduit *a* vient tomber un mélange de gouttelettes de zinc, d'oxyde grenu et aggloméré, et d'oxyde pulvérulent imprégné de zinc métallique. Le poids de ce mélange représente le cinquième environ du produit total ; on le lave à grande eau de manière à séparer par lévigation l'oxyde pulvérulent. Le résidu est broyé sous des meules verticales et soumis à un nouveau lavage ; l'eau entraîne un produit grisâtre qu'on vend sous le nom de *gris-pierre ;* le résidu de ce dernier lavage est refondu pour zinc ou transformé en sulfate de zinc.

L'oxyde qu'on recueille à l'extrémité du conduit *b* peut être employé immédiatement pour la peinture, de même que l'oxyde qui se rassemble dans les trémies des chambres de condensation. Mais les blancs récoltés près des guérites ou dans la première chambre sont plus lourds, plus blancs, ont plus d'éclat, et *couvrent* mieux que les blancs recueillis dans les dernières chambres qui sont plus légers. On assortit ces différents produits de manière à former des mélanges qui présentent toujours, comme couleurs, les mêmes propriétés.

Le blanc de zinc de première qualité est vendu sous le nom de *blanc n° 1* ; le *blanc n° 2* est d'une qualité inférieure. Enfin, le *blanc de neige* est un blanc de qualité supérieure à celle du blanc n° 1, qu'on prépare avec des zincs plus purs que les zincs ordinaires du commerce.

ESSAI D'UN MINERAI DE ZINC.

Les minerais de zinc, dont il est utile de faire l'essai, peuvent être divisés en trois classes :

1° Les minerais de zinc dans lesquels l'oxyde de zinc n'est pas combiné avec la silice : la *brucite*, la *franklinite*, le *carbonate de zinc anhydre*, l'*hydrocarbonate de zinc*, les *cadmies*.

2° Les minerais de zinc dans lesquels le zinc est oxydé et uni en tout ou en partie à la silice : la *calamine électrique*, le *silicate de zinc anhydre*, les *calamines communes*.

3° Les minerais dans lesquels le zinc est combiné en tout ou en partie avec du soufre : les *blendes*, les *mattes très zincifères*, les *oxysulfures*.

Les minerais oxydés sont réduits par le charbon dans une cornue de terre dont le col communique avec une allonge de verre, dans laquelle vient se condenser une partie des vapeurs de zinc; la cornue doit être maintenue à la température d'un rouge très vif. Pour apprécier la quantité de zinc qui s'est produite, on casse la cornue et l'on détache le métal qui adhère aux parois; on le traite par l'acide azotique, ainsi que les fragments de la cornue qui peuvent contenir du zinc ou de l'oxyde; on dissout également dans l'acide azotique le zinc qui s'est condensé dans l'allonge de verre ; on évapore à sec l'azotate de zinc, et le résidu calciné au rouge donne de l'oxyde de zinc. Le poids de cet oxyde fait connaître la proportion de zinc métallique contenue dans le minerai.

Ce mode d'essai est assez long et ne présente pas une grande exactitude. L'essai d'un minerai de zinc se fait avec plus de facilité par la méthode suivante, dans laquelle le zinc est dosé par différence.

On mélange le minerai préalablement grillé avec 25 ou 30 pour 100 de charbon ; on introduit le mélange dans un creuset de terre que l'on chauffe rapidement au blanc. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs de zinc, on laisse refroidir le creuset et l'on grille le résidu pour brûler l'excès de charbon et pour peroxyder le fer ; on en détermine ensuite le poids. La différence entre le poids du résidu et celui du minerai grillé représente la quantité de zinc.

Lorsque le minerai est un silicate de zinc, comme ce sel n'est pas réductible par le charbon, il convient de le mélanger à la fois avec un réductif et un fondant ; on le chauffe avec un mélange de 1 partie de flux noir et 1/6 de charbon : les moyens d'essais que nous avons donnés pour les oxydes s'appliquent alors au silicate.

Les matières zincifères sulfurées sont d'abord soumises à un grillage complet et réduites ensuite par le charbon.

Le grillage de la blende demande d'abord une chaleur ménagée, afin

de ne pas agglomérer la masse; on doit, vers la fin, donner un coup de feu pour décomposer le sulfate qui a pu se former.

Nous venons de faire connaître les procédés que l'on emploie ordinairement pour faire l'essai d'un minerai de zinc par la voie sèche; mais nous devons ajouter que ces méthodes ne comportent pas une grande précision, et que, lorsqu'on veut déterminer exactement la quantité de zinc contenue dans un minerai, on doit doser ce métal par la voie humide.

CADMIUM.

Équivalent : Cd = 696,77.'

Historique.

Le cadmium a été signalé en 1817 par Stromeyer dans plusieurs minerais de zinc, et décrit comme un métal nouveau par Hermann, qui le trouva en 1818 dans un échantillon d'oxyde de zinc de Silésie.

Propriétés.

Le cadmium est d'un blanc légèrement bleuâtre; il ressemble beaucoup à l'étain; il est brillant et peut prendre un très beau poli; il est mou, très flexible, se laisse limer et couper facilement. Quand on le frotte sur du papier, il laisse des traces grises, comme le plomb. Il paraît plus tenace que l'étain, et fait entendre, comme ce métal, un cri particulier quand on le ploie; il est malléable et ductile : on peut le réduire en feuilles minces et en fils très déliés. Si les minerais de cadmium étaient plus abondants, ils donneraient un métal dont l'industrie tirerait un parti fort avantageux.

Le cadmium est très fusible; il fond bien au-dessous du rouge, et distille à une température moins élevée que le zinc. Ses vapeurs n'ont pas d'odeur. Il cristallise facilement en octaèdres réguliers; lorsqu'on le fond et qu'on le laisse refroidir lentement, il présente à sa surface l'apparence de feuilles de fougère. Sa densité est représentée par 8,604 : quand le cadmium a été écroui, sa densité s'élève à 8,69.

Ce métal est aussi oxydable que l'étain : quand on le chauffe à l'air, il brûle et se transforme en un oxyde qui est d'un jaune brun. L'oxydabilité du cadmium étant beaucoup plus grande que celle du zinc, on comprend que l'oxyde de cadmium doive se concentrer dans les premiers produits qu'on obtient en calcinant à l'air du zinc contenant du cadmium.

Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, acétique, dissolvent le cadmium, dégagent de l'hydrogène et produisent des sels incolores qui ne sont pas décomposés par l'eau.

L'acide sulfureux en dissolution dans l'eau attaque rapidement le cadmium, sans produire de dégagement de gaz; il se forme dans cette réaction un mélange de sulfate et de sulfure de cadmium. (MM. Fordos et Gélis.)

Les alcalis oxydent facilement le cadmium sous l'influence de la chaleur.

On ne connaît qu'un seul minerai de cadmium, c'est le sulfure, qui accompagne ordinairement les minerais de zinc.

Le cadmium existe dans les poussières blanches (*cadmies*) qui s'attachent à la partie supérieure de certains hauts fourneaux où l'on traite des minerais zincifères, et qui sont un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de cadmium.

OXYDE DE CADMIUM. CdO.

Cd	696,77	87,45
O	100,00	12,55
	796,77	100,00

Quelques chimistes pensent que la pellicule grise qui se forme à la surface du cadmium exposé à l'air humide est un sous-oxyde qui aurait pour formule : Cd^2O ; mais le seul oxyde de cadmium qui puisse se combiner avec les acides est le protoxyde CdO. On l'obtient à l'état d'hydrate blanc et gélatineux en décomposant un sel de cadmium par un excès de potasse ou de soude. Cet hydrate perd facilement son eau lorsqu'on le chauffe et devient brun. Le monohydrate d'oxyde de cadmium, CdO,HO, peut être préparé par une méthode semblable à celle qui a été décrite pour la préparation de l'hydrate de zinc cristallisé. (M. Nicklès.)

On obtient l'oxyde de cadmium anhydre en chauffant le cadmium dans l'air ou dans l'oxygène. Cet oxyde est jaune, brun ou noir, selon qu'il a été plus ou moins calciné. Il est quelquefois cristallisé en aiguilles purpurines, opaques et groupées en forme de rayons. Sa densité est 8,13. Il est infusible et fixe ; il est réduit par le charbon à une température peu élevée ; on peut préparer facilement le cadmium par la distillation d'un mélange de cet oxyde et de charbon.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE CADMIUM.

La plupart des sels de cadmium sont solubles dans l'eau ; ils sont incolores. Leur saveur est métallique et désagréable. Une lame de zinc plongée dans leur dissolution en précipite le cadmium. Ces sels se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse et soude. — Précipité blanc d'oxyde hydraté, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'oxyde hydraté, très soluble dans un excès de réactif.

Carbonate de potasse, de soude, ou d'ammoniaque. — Précipité blanc insoluble dans un excès de réactif, se formant même dans une liqueur qui contient beaucoup de chlorhydrate d'ammoniaque.

Bicarbonate de potasse. — Précipité blanc accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de cadmium.

Acide oxalique. — Précipité blanc qui se forme immédiatement : ce précipité est soluble dans l'ammoniaque.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc faiblement jaunâtre de cyanoferrure de cadmium, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune soluble dans l'acide chlorhydrique.

Infusion de noix de galle. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune de sulfure de cadmium, insoluble dans un excès de réactif et inaltérable à l'air.

Acide sulfhydrique. — Précipité jaune de sulfure de cadmium, quel que soit l'état de la dissolution. Ce caractère est l'un des plus importants.

Les sels de cadmium sont très faciles à reconnaître au chalumeau. Lorsqu'on les chauffe à la flamme intérieure, avec du carbonate de soude, l'oxyde se réduit, le métal se vaporise et s'oxyde de nouveau à l'air en déposant sur le charbon un anneau rougeâtre.

Dans les analyses, le cadmium est dosé à l'état de sulfure.

CHLORURE DE CADMIUM. CdCl.

Cd.	696,77	61,12
Cl.	443,20	38,88
	1139,97	100,00

Le chlorure de cadmium, préparé en dissolvant le cadmium dans l'acide chlorhydrique, cristallise en petits prismes rectangulaires à quatre pans qui sont hydratés, solubles dans l'eau, et efflorescents dans un air sec. Ce sel perd son eau de cristallisation par l'action de la chaleur, entre en fusion un peu au-dessous du rouge, et se sublime, à une température élevée, sous la forme de paillettes brillantes.

Le chlorure de cadmium forme des sels doubles avec les chlorures des métaux alcalins et le chlorhydrate d'ammoniaque. Il absorbe directement 3 équivalents de gaz ammoniac; sa dissolution dans l'ammoniaque liquide laisse déposer des cristaux qui ont pour formule :



$$CdCl,AzH^3.$$

Le *bromure* et l'*iodure de cadmium*, CdBr, CdI, ressemblent au chlo-

rure et sont sans aucune application. Ils se combinent avec l'ammoniaque.

Le *fluorure de cadmium*, CdFl, est peu soluble dans l'eau; il se dissout dans l'acide fluorhydrique étendu.

CYANURE DE CADMIUM. CdCy.

Le cyanure de cadmium est soluble dans l'eau; ses cristaux sont anhydres; on l'obtient en dissolvant l'oxyde de cadmium hydraté dans l'acide cyanhydrique.

Le cyanure de cadmium forme avec le cyanure de potassium un composé cristallisé en octaèdres incolores, KCy,CdCy, qu'on produit facilement en évaporant un mélange d'acétate de cadmium et de cyanure de potassium.

On connaît des combinaisons formées par le cyanure de cadmium avec les cyanures de fer, de nickel, de plomb, de cuivre, d'argent.

SULFURE DE CADMIUM. CdS.

Cd.	696,77	77,69
S.	200,00	22,31
	896,77	100,00

On obtient le sulfure de cadmium en précipitant un sel de cadmium par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble. Il présente une belle couleur jaune qui le fait employer dans la peinture à l'huile. Il est pulvérulent, insoluble, insipide, fusible au rouge vif, et cristallise par le refroidissement en lames micacées d'une couleur citrine. Lorsqu'on le chauffe, il prend une couleur rouge cramoisi et redevient jaune à mesure qu'il se refroidit.

Les acides faibles n'attaquent pas sensiblement le sulfure de cadmium; l'acide chlorhydrique concentré le dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de cadmium natif se présente en prismes à base hexagonale terminés par des pyramides. Sa couleur est d'un jaune clair; sa densité est égale à 4,8. Il n'est pas volatil. On peut préparer un sulfure de cadmium semblable au sulfure natif, en fondant un mélange de soufre et d'oxyde de cadmium : $2CdO + 3S = SO^2 + 2CdS$.

AZOTATE DE CADMIUM CdO,AzO^5.

CdO	796,77	54,13
AzO^5	675,00	45,87
	1471,77	100,00

Ce sel est blanc, très soluble dans l'eau et même déliquescent ; il cristallise en petits prismes qui contiennent 4 équivalents d'eau. On le prépare en traitant le cadmium par l'acide azotique, qui attaque ce métal avec une grande énergie.

SULFATE DE CADMIUM. $CdO,SO^3,4HO$.

CdO	796,77	61,44
SO^3	500,00	38,56
	1296,77	100,00

Ce sel est incolore, très soluble dans l'eau ; il cristallise en gros prismes droits rectangulaires, contenant 25,5 pour 100 d'eau ou 4 équivalents. Soumis à l'action de la chaleur, il perd toute son eau de cristallisation sans entrer en fusion, dégage une partie de son acide, et se transforme en un sous-sulfate qu'une température rouge décompose complétement en acide sulfureux, en oxygène et en oxyde de cadmium.

Le sulfate de cadmium anhydre absorbe directement 3 équivalents de gaz ammoniac.

On prépare le sulfate de cadmium en dissolvant le cadmium métallique, l'oxyde ou le carbonate de cadmium dans l'acide sulfurique.

CARBONATE DE CADMIUM.

Ce corps est blanc, pulvérulent, anhydre, facilement décomposable par la chaleur ; on l'obtient par double décomposition en traitant par un carbonate soluble un sel de cadmium en dissolution dans l'eau.

L'oxyde de cadmium attire l'acide carbonique de l'air et se change peu à peu en carbonate.

PHOSPHATE ET BORATE DE CADMIUM.

Ces sels sont presque insolubles dans l'eau. On peut les préparer par double décomposition.

CHROMATE DE CADMIUM.

Le chromate neutre de cadmium n'est pas connu. Quand on précipite une dissolution bouillante de chromate de potasse par une dissolution de sulfate de cadmium, on obtient une poudre cristalline, d'un jaune orangé, qui est un chromate basique $(CdO)^5,CrO^3,8HO$. Ce sel, traité par l'ammoniaque, se change en un composé représenté par :



$CdO,CrO^3,2AzH^3$. (MM. Malaguti et Sarzeaud.)

EXTRACTION DU CADMIUM.

Lorsqu'on soumet à la distillation un minerai de zinc cadmifère mélangé de charbon, le cadmium, étant plus volatil que le zinc, distille le premier et se rend dans les appareils condensateurs. En fractionnant les produits de cette distillation, on peut obtenir un alliage très riche en cadmium. Pour retirer ensuite ce dernier métal, on dissout l'alliage de zinc et de cadmium, qui contient presque toujours du cuivre, dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique, et l'on en précipite le cadmium par un excès d'acide sulfhydrique. Le sulfure de cadmium est lavé et repris par l'acide chlorhydrique concentré qui le dissout. Après avoir chassé l'excès de cet acide par l'évaporation, on verse dans la dissolution du carbonate d'ammoniaque en excès; ce réactif forme du carbonate de cadmium insoluble, et redissout, à l'état de carbonates, le cuivre et même le zinc qui ont été précipités par l'hydrogène sulfuré. Le carbonate de cadmium est calciné, puis mêlé à du noir de fumée; on porte le mélange au rouge dans une cornue de grès ou de porcelaine, et il se dégage des vapeurs de cadmium qui se condensent dans le col de la cornue.

Les dissolutions de cadmium précipitées par le zinc donnent un dépôt cristallin de cadmium métallique; mais le métal ainsi préparé retient toujours du zinc.

La plus grande partie du cadmium qu'on trouve dans le commerce des produits chimiques vient des usines de zinc de la Silésie. On le retire des poussières brunes qui se condensent pendant les quatre premières heures dans les allonges adaptées aux appareils de distillation; ces poussières sont très riches en oxyde de cadmium; on les mélange avec du charbon en poudre, et on les soumet à une distillation ménagée dans une cornue de fonte.

ÉTAIN.

ÉQUIVALENT : $Sn = 735,29$.

L'étain est un des métaux les plus anciennement connus ; il est presque aussi blanc que l'argent; cependant son reflet est un peu jaunâtre ; il exhale une odeur fort désagréable lorsqu'on le frotte entre les doigts. Il est très malléable ; on peut le réduire, par le battage, en feuilles minces. L'étain est peu tenace, un fil de 2 millimètres se brise sous un poids d'environ 24 kilogrammes. Il fait entendre, quand on le ploie, un bruit particulier que l'on appelle *cri de l'étain*. L'étain est un des métaux les plus mous et les moins élastiques, aussi n'a-t-il point de sonorité. Sa densité est représentée par 7,285, et n'augmente pas sensiblement par le martelage.

L'étain entre en fusion à la température de 228°. On peut le fondre sur une feuille de papier, lorsqu'il est en lames minces.

L'étain ne se volatilise pas aux températures les plus élevées. Il a une grande tendance à cristalliser. Ses cristaux appartiennent tantôt au système régulier, tantôt au système pyramidal. L'étain fondu, qu'on abandonne à un refroidissement lent, cristallise en prismes à huit faces. Quand on décape l'étain par un acide, on reconnaît que sa texture est cristalline.

Pour réduire l'étain en poudre, on le fait fondre à une température aussi basse que possible, on l'agite vivement avec un gros pinceau jusqu'à ce qu'il soit refroidi. On obtient ainsi une poudre métallique que l'on met en suspension dans l'eau, et dont on sépare les parties les plus lourdes par décantation. Cette poudre d'étain, mêlée avec de la glu fondue, sert dans l'Inde à préparer une espèce de peinture métallique qui prend l'aspect de l'argent lorsqu'on la brunit avec une agate.

L'étain n'agit pas sensiblement, à la température ordinaire, sur l'air sec ou humide ; aussi peut-on le conserver pendant longtemps à l'air sans altération ; mais lorsqu'on élève la température, l'étain s'oxyde rapidement, se transforme d'abord en protoxyde d'étain, et ensuite en acide stannique anhydre. Si l'on chauffe une petite quantité d'étain au rouge blanc, au moyen du chalumeau, et qu'on le projette sur le sol, on voit le métal se diviser en petits globules qui brûlent avec un vif éclat.

L'étain décompose l'eau au rouge, en passant à l'état d'acide stannique.

L'acide sulfurique étendu d'eau n'attaque pas l'étain d'une manière bien sensible, mais lorsqu'il est concentré et bouillant, il l'oxyde rapidement, et dégage de l'acide sulfureux en laissant un résidu de sulfate de protoxyde d'étain, ou une combinaison d'acide sulfurique et d'acide stannique.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'étain et le fait passer à l'état de protochlorure, en dégageant de l'hydrogène dont l'odeur est ordinairement alliacée : $Sn + HCl = SnCl + H$. Le même acide, étendu d'eau et froid, ne dissout l'étain qu'avec beaucoup de lenteur. L'étain est attaqué par l'acide azotique qui le transforme en acide métastannique hydraté, $Sn^5O^{10},10HO$, insoluble dans un excès d'acide azotique. L'eau concourt à cette oxydation, et son hydrogène, en s'unissant à une partie de l'azote de l'acide azotique, produit de l'ammoniaque qu'on retrouve dans la liqueur à l'état d'azotate. Lorsque l'acide azotique est monohydraté, il peut rester en contact avec l'étain sans l'altérer; mais si l'on fait intervenir une petite quantité d'eau, l'action se détermine tout à coup, le métal est attaqué avec une extrême vivacité, il y a production de chaleur et quelquefois même de lumière : le mélange entre en ébullition, et dégage une grande quantité de vapeurs nitreuses.

L'acide azotique très faible attaque aussi l'étain, mais avec lenteur.

L'eau régale dissout rapidement l'étain, et produit du bichlorure d'étain, ou de l'acide métastannique, si l'acide azotique est en excès relativement à l'acide chlorhydrique.

Les alcalis hydratés agissent sur l'étain en dégageant de l'hydrogène et en produisant des métastannates qui restent en dissolution.

Les corps comburants, comme le nitre, attaquent aussi l'étain sous l'influence de la chaleur, et le font passer à l'état d'acide métastannique.

L'étain s'unit directement au soufre, au phosphore, à l'arsenic, au chlore et à un grand nombre de métaux.

Préparation de l'étain pur.

L'étain du commerce contient ordinairement de petites quantités de plomb, de fer, de cuivre et d'arsenic. L'étain le plus estimé est celui de Malacca.

Celui de Banca est pour ainsi dire absolument pur ; il ne renferme que 0,0004 de métaux étrangers. Voici la composition de l'étain de Banca :

Étain	99,961
Plomb	0,014
Fer.	0,019
Cuivre	0,006
	100,000 (M. MULDER.)

Les marchands d'étain jugent de la pureté de ce métal en le fondant à une douce chaleur, et en examinant l'aspect de sa surface au moment où il se solidifie : l'étain le plus pur est le plus blanc, le plus brillant, et celui qui présente le moins d'indices de cristallisation à sa surface. Lorsque l'étain se recouvre de ramifications cristallines, après le refroidisse-

ment ou par l'action des acides, lorsque surtout il présente une surface d'un blanc mat, on peut être à peu près assuré qu'il contient des corps étrangers.

Pour reconnaître le degré d'impureté de l'étain, on le soumet aux épreuves suivantes :

On le réduit en grenailles ou en lames, et l'on en pèse 50 grammes qu'on traite dans un matras par 400 ou 500 grammes d'acide chlorhydrique ; on ajoute de temps en temps à cet acide quelques gouttes d'acide azotique faible qui accélèrent beaucoup la dissolution de l'étain. Si ce métal est arsénifère, il laisse un résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, qui consiste en arsenic presque pur ; ce résidu répand une odeur fortement alliacée lorsqu'on le projette sur un charbon rouge.

On peut reconnaître si l'étain contient du plomb, du fer et du cuivre, en le faisant bouillir avec de l'acide azotique qui dissout ces trois derniers métaux et transforme l'étain en acide métastannique insoluble. La dissolution, évaporée et reprise par l'eau, forme un précipité blanc avec l'acide sulfurique, quand elle renferme du plomb. Après avoir éliminé le sulfate de plomb par filtration, on divise la liqueur en deux parties. L'une, traitée par le cyanoferrure de potassium, produit un précipité bleu, quand elle contient du fer ; une lame de fer plongée dans l'autre partie se recouvre d'une couche métallique rouge quand elle contient du cuivre.

L'étain peut être obtenu à l'état de pureté par le procédé suivant : On fait une dissolution chlorhydrique concentrée d'étain du commerce, on la laisse refroidir, et on la recouvre d'une couche d'eau en l'agitant le moins possible. On plonge une lame d'étain jusque dans la partie inférieure du vase, et, au bout de quelques heures, cette lame se recouvre de beaux cristaux d'étain de la plus grande netteté. Le faible courant électrique produit par l'immersion de l'étain, dans les deux couches de chlorure et d'eau, suffit pour déterminer la précipitation de l'étain métallique.

Lorsque l'étain ne renferme pas d'antimoine, on le traite par l'acide azotique qui le transforme en acide métastannique insoluble et dissout les métaux étrangers ; le précipité lavé avec de l'acide chlorhydrique faible et calciné dans un creuset brasqué donne de l'étain pur.

On pensait, à une certaine époque, que l'étain du commerce contenait assez d'arsenic pour être d'un usage dangereux dans la confection des vases culinaires ; en 1781, Bayen et Charlard démontrèrent que les étains de Malacca et de Banca ne renferment pas de quantité appréciable d'arsenic, et que les autres espèces d'étains en contiennent au plus 1/600, proportion tout à fait insuffisante pour donner à l'étain des propriétés vénéneuses.

Usages de l'étain.

L'étain, étant un métal difficilement altérable, est employé à la fabrication d'un grand nombre de vases et d'ustensiles pour l'usage domestique. Il sert surtout à étamer le cuivre. Les feuilles minces d'étain qui servent à préserver un grand nombre de substances de l'action de l'air et de l'humidité, l'étamage des glaces, la fabrication du bronze, la soudure des plombiers, le fer-blanc, emploient une grande quantité d'étain. Les deux chlorures d'étain sont des mordants très utiles dans la teinture. L'étain sert aussi à préparer l'or massif, le pourpre de Cassius, le pink-color, la laque minérale, etc.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC L'OXYGÈNE.

Les différents oxydes d'étain présentent la composition suivante :

Protoxyde d'étain.	SnO ;
Acide métastannique	$Sn^5O^{10},10HO$;
Acide stannique.	SnO^2,HO ;
Stannate de protoxyde d'étain.	$Sn^2O^3 = SnO,SnO^2$;
Métastannate de protoxyde d'étain. . .	$Sn^6O^{11} = SnO,Sn^5O^{10}$.

HYDRATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN. SnO,HO.

L'hydrate de protoxyde d'étain se prépare en traitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, ou mieux par le carbonate de potasse ou de soude ; il se dégage de l'acide carbonique, et du protoxyde d'étain hydraté se précipite.

Ce corps est blanc, insoluble dans l'eau ; quand on le chauffe à l'abri de l'air, il perd son eau et se transforme en protoxyde anhydre.

L'hydrate de protoxyde d'étain peut jouer le rôle d'acide ; il se dissout très facilement dans la potasse et la soude et forme des *stannites*, mais il perd sa solubilité dans les alcalis en devenant anhydre ; aussi, lorsqu'on évapore, même dans le vide, une dissolution d'hydrate d'oxyde d'étain dans la potasse, l'alcali en excès déshydrate l'oxyde d'étain à un certain point de la concentration, et détermine la précipitation du protoxyde d'étain anhydre qui se dépose souvent en cristaux assez volumineux.

Si l'on évapore rapidement une dissolution de protoxyde d'étain dans la potasse concentrée et en excès, il se forme un stannate alcalin et il se dépose de l'étain métallique ; $2(KO,SnO) = Sn + KO,SnO^2 + KO$.

OXYDE D'ÉTAIN ANHYDRE. SnO.

Sn	735,29	88,03
O	100,00	11,97
	835,29	100,00

Cet oxyde est insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines étendues ; il se dissout facilement dans les acides ; chauffé au contact de l'air, il s'enflamme comme de l'amadou et se transforme en acide stannique. Quand il est cristallisé, il est beaucoup moins altérable.

Selon son mode de préparation, il se présente avec des propriétés physiques différentes ; il peut être brun, noir ou rouge : ces deux dernières modifications du protoxyde d'étain ont été trouvées récemment. (Fremy.)

On obtient l'oxyde d'étain anhydre et cristallisé en lames de couleur olive, en faisant bouillir de l'hydrate de protoxyde d'étain avec un excès d'ammoniaque.

Une dissolution d'hydrate de protoxyde d'étain dans la potasse donne, lorsqu'on l'évapore dans le vide, des cristaux durs et brillants de protoxyde d'étain qui sont noirs.

L'hydrate de protoxyde d'étain se déshydrate encore lorsqu'on le fait bouillir avec une eau légèrement alcaline, et qui est employée en quantité insuffisante pour le dissoudre ; on obtient ainsi des cristaux noirs de protoxyde d'étain anhydre. L'oxyde d'étain noir et cristallisé obtenu par les deux méthodes précédentes éprouve, quand on le chauffe, une espèce de décrépitation ; chaque cristal se transforme en un grand nombre de petites lames douces au toucher, qui présentent une couleur olive, et ressemblent à l'oxyde préparé par l'ammoniaque.

On obtient de l'oxyde d'étain anhydre d'un noir bleuâtre en fondant un mélange intime de 4 parties de protochlorure d'étain et de 7 parties de carbonate de soude cristallisé. L'oxyde ainsi produit est lavé à l'eau bouillante, qui enlève le chlorure de sodium. (M. Bœttger.)

On peut préparer un oxyde d'étain anhydre d'un très beau rouge de minium, en précipitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, en faisant bouillir l'oxyde hydraté pendant quelques minutes avec un excès d'ammoniaque, et en desséchant ensuite le précipité à une température modérée en présence du sel ammoniac qui a pris naissance. On voit l'hydrate blanc se transformer en un corps d'un très beau rouge. Cet oxyde perd sa couleur rouge quand on le frotte avec un corps dur, et se transforme en oxyde de couleur olive, qui représente l'état le plus stable du protoxyde d'étain.

L'hydrate de protoxyde d'étain dissous dans un léger excès d'acide acétique, d'une densité de 1,06, s'en sépare peu à peu vers 56°, en petits grains cristallins pesants et compactes d'un rouge foncé. (M. Roth.)

ACIDE MÉTASTANNIQUE (1). Sn^5O^{10}.

Sn^5	3676,45	78,61
O^{10}	1000,00	21,39
	4676,45	100,00

L'étain traité par l'acide azotique concentré se transforme complétement en une poudre blanche à laquelle on a donné le nom d'*acide métastànnique*.

Cet acide, desséché dans de l'air sec, a pour composition : $Sn^5O^{10},10HO$; exposé pendant quelque temps à la température de 100°, il perd 5 équivalents d'eau, et devient alors $Sn^5O^{10},5HO$.

Il est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau, et dans les acides azotique et sulfurique étendus ; l'acide sulfurique monohydraté le dissout en proportion considérable; cette combinaison n'est détruite ni par l'eau ni par l'alcool. L'acide métastannique peut également s'unir à un certain nombre d'acides organiques.

L'acide métastannique préparé par l'acide azotique est complétement insoluble dans l'ammoniaque; mais si on le dissout dans la potasse et qu'on le précipite par un acide, il devient gélatineux et soluble dans l'ammoniaque; dans cet état, il contient plus d'eau que lorsqu'il est cristallin ; par la plus légère dessiccation, ou même par une ébullition de quelques minutes, il se déshydrate et revient à la modification insoluble dans l'ammoniaque.

Cet acide paraît former plusieurs hydrates qui jouissent de propriétés différentes; ces hydrates perdent complétement leur eau lorsqu'on les chauffe, même au-dessous du rouge.

MÉTASTANNATES.

On a admis pendant longtemps que l'acide métastannique avait pour formule : SnO^2; mais il est prouvé aujourd'hui que cette formule ne représente pas l'équivalent de l'acide métastannique, et que la quantité d'acide métastannique qui sature un équivalent de base est Sn^5O^{10}. Cet acide présente en outre la particularité remarquable de ne se combiner

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métastannique et stannique.*

avec les bases qu'à l'état d'hydrate, et de former des sels qui contiennent toujours une certaine quantité d'eau qu'ils ne perdent qu'en se décomposant. Les métastannates ont pour formule générale : $MO,Sn^5O^{10},4HO$.

Les métastannates de potasse et de soude, chauffés au creuset d'argent avec un excès d'alcali, se transforment en stannates.

Les autres métastannates sont insolubles dans l'eau, et se préparent par double décomposition.

MÉTASTANNATE DE POTASSE. $KO,Sn^5O^{10},4HO$.

KO	588,93	10,30
Sn^5O^{10}	4676,45	81,83
$4HO$	450,00	7,87
	5715,38	100,00

Ce sel est gommeux, soluble dans l'eau et incristallisable; il devient insoluble dans une liqueur qui contient de la potasse en excès ; sa réaction est fortement alcaline. Lorsqu'on le chauffe au rouge, il perd son eau, se décompose, et l'acide se sépare de la base : la masse calcinée, reprise par l'eau, cède à ce liquide tout l'alcali contenu dans le sel, et laisse un résidu d'acide métastannique insoluble.

Le métastannate de potasse se prépare en dissolvant à froid de l'acide métastannique dans de la potasse ; pour obtenir le sel à l'état solide, on ajoute dans la liqueur des fragments de potasse qui en déterminent la précipitation ; on le dessèche d'abord sur de la porcelaine dégourdie, et ensuite à l'étuve.

MÉTASTANNATE DE SOUDE. $NaO,Sn^5O^{10},4HO$.

Ce sel correspond au sel de potasse. Il est blanc, cristallin ; sa réaction est alcaline ; il se dissout lentement dans l'eau ; un excès de soude ajouté dans la dissolution le rend insoluble. La plus légère chaleur le déshydrate et le décompose en déterminant la séparation complète de l'acide et de la base ; quand on le jette dans de l'eau bouillante, il se décompose également, l'acide métastannique se précipite et l'on ne trouve en dissolution que de la soude pure.

On prépare le métastannate de soude, comme le sel de potasse, en traitant à froid l'acide métastannique par un excès de soude.

MÉTASTANNATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN. $SnO,Sn^5O^{10},4HO$.

Ce corps est jaune et insoluble dans l'eau ; chauffé au contact de l'air, il se transforme en acide stannique anhydre.

On l'obtient en mettant en contact de l'acide métastannique et du proto-

chlorure d'étain : la liqueur devient fortement acide ; il se forme de l'acide chlorhydrique et du protoxyde d'étain qui se combine avec l'acide métastannique pour produire un véritable sel, dont l'acide métastannique et le protoxyde d'étain forment les deux éléments. (Fremy.)

ACIDE STANNIQUE. SnO^2,HO.

Sn.	735,29	78,61
O^2.	200,00	21,39
	935,29	100,00

On voit que les acides stannique et métastannique contiennent les mêmes proportions d'oxygène et d'étain, mais ils diffèrent entre eux par leurs propriétés et leur équivalent : ces deux corps constituent donc deux états isomériques du même oxyde.

L'acide stannique s'obtient en décomposant par l'eau le perchlorure d'étain ou en précipitant un stannate soluble par un acide.

Cet acide est blanc, gélatineux, insoluble dans l'eau ; il se dissout dans les acides azotique et sulfurique étendus, tandis que l'acide métastannique est insoluble dans ces acides ; il a pour formule SnO^2,HO, lorsqu'on l'a desséché dans le vide ; si on le soumet à une légère chaleur, il se transforme en acide métastannique.

Chauffé à une température rouge, il se déshydrate complétement, devient jaune, et prend une grande dureté ; l'acide stannique anhydre n'est pas décomposé par la chaleur.

On obtient de l'acide stannique anhydre en cristaux incolores, rayant le verre, d'une densité égale à 6,72, en décomposant à la chaleur rouge le bichlorure d'étain par la vapeur d'eau. Les cristaux ainsi produits dérivent d'un prisme droit à base rhomboïdale ; ils sont isomorphes avec une des variétés naturelles de l'acide titanique (brookite). Les cristaux d'acide stannique natif (densité 6,80 à 6,96) dérivent d'un octaèdre droit à base carrée et sont isomorphes avec une autre variété d'acide titanique (rutile). (M. Daubrée.)

STANNATES.

Ces sels sont représentés par la formule générale : MO,SnO^2. Les stannates alcalins cristallisent facilement. Ils peuvent être obtenus à l'état anhydre. On les prépare en dissolvant de l'acide stannique dans les alcalis, ou bien en calcinant l'acide métastannique ou les métastannates avec un excès de base.

Il existe des caractères distinctifs bien tranchés entre l'acide stannique et l'acide métastannique, et les sels formés par ces deux acides :

L'acide métastannique est insoluble dans les acides étendus; l'acide stannique s'y dissout très sensiblement.

Les métastannates sont en général incristallisables, tandis que les stannates cristallisent avec facilité.

Les métastannates se décomposent quand on les déshydrate, tandis que les stannates peuvent exister à l'état anhydre; l'équivalent de l'acide métastannique anhydre est Sn^5O^{10}, et celui de l'acide stannique est SnO^2.

C'est donc à tort que jusqu'à présent on avait considéré les acides métastannique et stannique comme ayant le même équivalent, et que l'on avait confondu les combinaisons que ces deux acides peuvent former avec les bases.

Les stannates de potasse et de soude sont solubles dans l'eau; les autres stannates sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition.

STANNATE DE POTASSE. $KO,SnO^2,4HO$.

KO	588,93	38,64
SnO^2	935,29	61,36
	1524,22	100,00

Ce sel est blanc, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, transparents, d'un volume quelquefois très considérable, qui n'attirent que lentement l'humidité de l'air.

La saveur du stannate de potasse est caustique, et sa réaction est très alcaline. L'eau paraît le décomposer à la longue en potasse et en métastannate de potasse; il est précipité de sa dissolution par presque tous les sels solubles, et même par les sels de potasse, de soude et d'ammoniaque.

Lorsqu'on le chauffe, il se déshydrate complétement, mais ne se décompose pas comme le métastannate de potasse. Il se transforme en une masse blanche qui se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur.

Préparation.

On obtient le stannate de potasse en dissolvant l'acide stannique dans la potasse, ou bien en calcinant l'acide métastannique ou le métastannate de potasse avec un excès d'alcali dans un creuset d'argent. On reconnaît que le métastannate s'est transformé en stannate, lorsque le sel dissous dans l'eau et décomposé par l'acide azotique donne un précipité

qui se redissout dans un excès d'acide. On reprend alors la masse par une petite quantité d'eau, et on l'évapore dans le vide ; elle donne au bout de quelques jours de beaux cristaux de stannate de potasse.

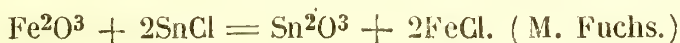
STANNATE DE SOUDE. $NaO,SnO^2,4HO$.

Ce sel présente une grande analogie avec le stannate de potasse, et s'obtient de la même manière.

Il est blanc, plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante ; aussi une dissolution de ce sel se trouble-t-elle quand on la fait bouillir. Le stannate de soude cristallise en tables hexagonales ; il est insoluble dans l'alcool ; sa réaction est fortement alcaline.

STANNATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN. SnO,SnO^2.

Le stannate de protoxyde d'étain a pour formule : $Sn^2O^3 = SnO,SnO^2$. Ce corps est d'un blanc jaunâtre ; il est insoluble dans l'eau ; on l'obtient en mêlant de l'hydrate de sesqui-oxyde de fer avec du protochlorure d'étain :



$$Fe^2O^3 + 2SnCl = Sn^2O^3 + 2FeCl.$$ (M. Fuchs.)

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique ; la liqueur ainsi obtenue donne avec le chlorure d'or un pourpre d'une belle teinte.

STANNATE DE CHROME. — PINK-COLOR.

L'acide stannique entre dans la composition d'une couleur rose qui, sous le nom de *pink-color*, sert en Angleterre à imprimer la faïence sous-couverte, et donne par la cuisson une couleur rouge de sang d'un fort bel effet.

L'analyse de cette substance colorante a prouvé qu'elle est principalement formée d'acide stannique, de sesqui-oxyde de chrôme, de chaux et de potasse ; on peut la préparer économiquement de la manière suivante :

On mêle ensemble 100 parties d'acide stannique, 34 parties de craie et 3 à 4 parties de chromate de potasse cristallisé, qu'on peut remplacer par 1 partie à 1 partie 1/4 de sesqui-oxyde de chrôme.

On ajoute au mélange 5 parties de silice et 1 partie d'alumine, et on l'expose pendant plusieurs heures à une chaleur rouge. La masse refroidie présente une couleur rouge sale ; elle devient d'un beau rose, lorsqu'on la lave avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique et constitue alors le pink-color.

En calcinant à 150° pyrométriques un mélange intime de 100 parties d'acide stannique et de 2 parties de sesqui-oxyde de chrôme, on obtient une *laque minérale* d'une belle couleur lilas, qui peut être employée non

seulement à la coloration des papiers peints et de la faïence sous-couverte, mais aussi dans la peinture à l'huile. Cette matière doit être préférée aux laques végétales; elle résiste au contact prolongé des sulfures alcalins, à l'action de l'humidité, de l'air, et de la lumière.

(M. Malaguti.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ÉTAIN AU MINIMUM.

Les sels formés par le protoxyde d'étain rougissent toujours la teinture de tournesol. Ils sont incolores, et possèdent une saveur styptique très persistante.

Ils exhalent une odeur désagréable de poisson, quand on les met en contact avec la peau.

Une petite quantité d'eau les dissout en général; mais si l'eau est en proportion considérable, elle les décompose en sels acides solubles et en sous-sels blancs qui se précipitent : la présence d'un excès d'acide empêche cette décomposition.

Les sels de protoxyde d'étain forment, avec les différents réactifs, les précipités suivants :

Potasse. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, soluble dans un excès d'alcali. Cette liqueur, soumise à une évaporation lente dans le vide, abandonne des cristaux de protoxyde d'étain anhydre; elle se décompose par l'ébullition en étain métallique qui se précipite sous la forme d'une poudre noire, et en stannate de potasse qui reste en dissolution.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, insoluble dans un excès de précipitant. Par une ébullition prolongée, cet hydrate se transforme en protoxyde d'étain cristallisé, de couleur olive.

Carbonate de potasse. — Dégagement d'acide carbonique et précipité blanc de protoxyde d'étain hydraté, insoluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique. — Précipité blanc d'oxalate d'étain.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité brun gélatineux.

Cyanoferride de potassium. — Précipité blanc.

Tannin. — Précipité brun jaunâtre.

Sulfhydrate d'ammoniaque, *sulfure de potassium.* — Précipité blanc, soluble dans un grand excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun.

Iodure de potassium. — Précipité blanc, devenant jaune et souvent rouge.

Chlorure d'or. — Lorsque la dissolution est très étendue, on obtient une coloration pourpre. Quand elle est plus concentrée, il se produit un précipité brun (pourpre de Cassius).

Perchlorure de mercure. — Réduction du sel de mercure et formation d'un précipité gris de mercure métallique très divisé.

Le zinc plongé dans les sels d'étain détermine la précipitation de l'étain à l'état métallique qui se dépose sous la forme de paillettes d'un gris blanc.

La présence des matières organiques empêche souvent les sels d'étain d'être précipités par les alcalis.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ÉTAIN AU MAXIMUM.

Ces caractères se rapportent tous au bichlorure d'étain qui est le seul sel d'étain au maximum que l'on connaisse.

Potasse. — Précipité blanc gélatineux, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Carbonate de potasse. — Précipité blanc accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc gélatineux qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Tannin. — Précipité blanc gélatineux n'apparaissant que lentement.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune, soluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité jaune qui n'apparaît qu'au bout d'un certain temps.

Chlorure d'or. — Pas de précipité.

Zinc. — Précipité d'étain.

Le chlorure d'or et le sulfhydrate d'ammoniaque sont les deux réactifs que l'on emploie de préférence pour reconnaître l'état d'oxydation de l'étain.

L'étain se dose presque toujours dans les analyses à l'état d'acide stannique.

PROTOCHLORURE D'ÉTAIN. SnCl.

Sn.	735,29	62,39
Cl	443,20	37,61
	1178,49	100,00

Le chlorure d'étain anhydre est brillant, d'une cassure vitreuse : introduit dans un flacon de chlore, il s'enflamme, en se transformant en bichlorure d'étain liquide. Il est volatil, et distille au rouge blanc.

Le chlorure d'étain hydraté peut cristalliser en octaèdres volumineux ; il se dépose quelquefois d'une dissolution acide en lames micacées et brillantes. On le trouve dans le commerce cristallisé en aiguilles transparentes.

Le protochlorure d'étain possède une saveur styptique ; il est très soluble dans l'eau, et s'y dissout en produisant un froid considérable : lorsqu'on étend d'eau sa dissolution, elle se décompose en chlorhydrate de chlorure d'étain qui reste en dissolution, et en une combinaison insoluble d'oxyde d'étain et de chlorure non décomposé qui a pour formule : SnCl,SnO. La présence d'un excès d'acide empêche cette décomposition.

Le chlorure d'étain se dépose de ses dissolutions à l'état hydraté ; cet hydrate a pour formule : SnCl,2HO. Quand on le chauffe, il se déshydrate ; mais une partie se décompose et dégage de l'acide chlorhydrique. A une température rouge, une quantité considérable de protochlorure d'étain anhydre passe à la distillation, et il ne reste dans le vase distillatoire qu'une trace d'acide stannique.

Quand on traite le protochlorure d'étain par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux sous l'influence de la chaleur, il se forme un précipité jaune de bisulfure d'étain :



$$6SnCl + 2SO^2 + 4HCl = SnS^2 + 5SnCl^2 + 4HO.$$

Cette réaction peut servir à reconnaître la présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce.

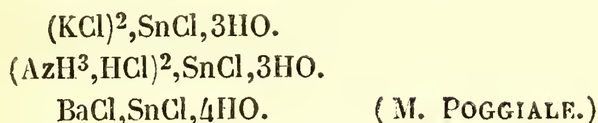
Le protochlorure d'étain a une grande tendance à absorber l'oxygène ou le chlore pour se transformer en acide stannique ou en bichlorure d'étain ; aussi l'emploie-t-on comme désoxydant ou comme déchlorurant. Il absorbe très rapidement l'oxygène quand il est humide, se transforme en bichlorure d'étain et en un composé insoluble de bichlorure d'étain et d'acide stannique. Lorsqu'on le traite par l'acide azotique, il produit des vapeurs rutilantes, et se change en acide métastannique. Il absorbe le deutoxyde d'azote et le décompose en s'emparant de son oxygène.

Le protochlorure d'étain opère la réduction complète d'un grand nombre d'oxydes, tels que les oxydes d'antimoine, de zinc, de mercure et d'argent. Il réduit aussi les acides sulfureux, arsénieux et arsénique, et ramène au minimum d'oxydation les oxydes de cuivre, de fer, de manganèse, les acides tungstique et molybdique, etc. Le protochlorure d'étain forme dans les dissolutions d'or un précipité brun (pourpre de Cassius). Il fait passer le bichlorure de mercure, d'abord à l'état de protochlorure, et ensuite à l'état métallique.

Le gaz ammoniac se combine avec le protochlorure d'étain. (M. Persoz.)

Les chlorures alcalins forment facilement des chlorures doubles avec le protochlorure d'étain.

Les combinaisons suivantes ont été analysées :


$(KCl)^2,SnCl,3HO.$
$(AzH^3,HCl)^2,SnCl,3HO.$
$BaCl,SnCl,4HO.$ (M. Poggiale.)

Préparation.

On obtient le protochlorure d'étain anhydre, en chauffant de l'étain dans un courant de gaz acide chlorhydrique, ou en distillant un mélange de parties égales de bichlorure de mercure et d'étain.

Pour préparer le protochlorure d'étain par voie humide, on dissout l'étain dans l'acide chlorhydrique bouillant ; il se dégage de l'hydrogène dont l'odeur est fétide; la liqueur est évaporée jusqu'à cristallisation. Pour hâter la dissolution de l'étain dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de temps en temps une petite quantité d'acide azotique.

Usages.

Le protochlorure d'étain, que l'on nomme souvent dans le commerce *sel d'étain*, sert à préparer le pourpre de Cassius.

Traité par l'acide azotique, il forme la *composition d'étain des teinturiers*. Il sert dans la fabrication des toiles peintes, soit comme *mordant*, soit comme désoxydant énergique. Aussi l'emploie-t-on pour produire des *enlevages* blancs sur des fonds colorés par le sesqui-oxyde de fer. Il agit de la même manière sur les fonds *bistres* colorés par le peroxyde de manganèse.

Le protochlorure d'étain entre aussi dans la préparation du bleu et du vert d'application, et dans l'avivage du rouge turc.

BICHLORURE D'ÉTAIN. $SnCl^2$.

Sn.	735,29	45,34
Cl^2.	886,40	54,66
	1621,69	100,00

Le perchlorure d'étain anhydre est liquide, incolore ; il répand des fumées blanches en se combinant avec l'eau contenue dans l'air : cette propriété lui a fait donner le nom de *liqueur fumante de Libavius*, du nom de l'auteur de sa découverte.

Le bichlorure d'étain est plus lourd que l'eau ; sa densité est égale à

2,28. On peut le distiller sans lui faire éprouver de décomposition ; il bout à 120°. Sa densité de vapeur est égale à 9,2. (M. Dumas.)

Il a une grande affinité pour l'eau, et s'unit à ce liquide avec dégagement de chaleur, en formant un hydrate cristallisable qui a pour formule : $SnCl^2,5HO$. Ces cristaux perdent 3 équivalents d'eau par la dessiccation dans le vide. (M. Lewy.)

Le bichlorure d'étain, en s'hydratant lentement au contact de l'air, produit des cristaux rhomboédriques représentés par $SnCl^2,3HO$. (M. Casselmann.)

La dissolution aqueuse du perchlorure d'étain se décompose en partie par l'évaporation, dégage de l'acide chlorhydrique, et laisse un dépôt d'acide stannique.

Quand on fait passer un courant de vapeurs d'eau et de bichlorure d'étain dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, on obtient de l'acide chlorhydrique et de l'acide stannique cristallisé.

L'alcool décompose le bichlorure d'étain en produisant un oxychlorure d'étain et de l'éther. L'alcool peut former avec le bichlorure d'étain un composé cristallisé.

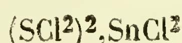
Il existe probablement une combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide métastannique. En effet, lorsqu'on dissout l'acide métastannique dans l'acide chlorhydrique, on obtient une liqueur qui, par l'addition d'un excès d'acide, laisse déposer un précipité blanc non cristallin, bien différent de l'hydrate de bichlorure d'étain.

Le bichlorure d'étain absorbe l'acide sulfhydrique et forme ainsi une combinaison liquide de bisulfure et de bichlorure d'étain représentée par $SnS^2,(SnCl^2)^2$; l'hydrogène de l'acide sulfhydrique se dégage à l'état d'acide chlorhydrique. (M. Dumas.)

Quand on fait arriver de l'acide cyanhydrique gazeux dans du bichlorure d'étain, on obtient un composé blanc, cristallin, volatil et fumant à l'air ; cette combinaison paraît être représentée par la formule $SnCl^2,HCy$. (M. Klein.)

Le bichlorure d'étain forme avec l'hydrogène phosphoré le composé $SnCl^2,PhH^3$. (M. H. Rose.) Il se combine aussi avec l'ammoniaque, le chlorure de soufre, le bi-oxyde d'azote, l'acide sulfurique anhydre ; il peut dissoudre le soufre et le phosphore.

La combinaison de bichlorure d'étain et de bichlorure de soufre



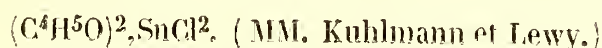
$$(SCl^2)^2,SnCl^2$$

s'obtient en faisant passer un courant de chlore sur du bisulfure d'étain. Il se forme un produit liquide jaunâtre, qui se prend par le refroidissement en une masse de cristaux brillants de couleur jaune. Ces cristaux fondent vers 20° ; le liquide ainsi obtenu ne peut être distillé sans se décomposer.

Ils se transforment par l'action de l'air humide en bichlorure d'étain, acide chlorhydrique et acide sulfureux ; si les cristaux sont placés dans un vase entouré de glace, il ne se produit pas d'acide sulfureux, mais de l'acide sulfurique et de l'acide hyposulfureux. (M. H. Rose.)

Quand on fait agir du protochlorure ou même du perchlorure de phosphore sur la combinaison précédente, on obtient un composé de bichlorure d'étain et de perchlorure de phosphore $PhCl^5,2SnCl^2$. Ce corps est solide, incolore, volatil à 200° sans décomposition, ce qui permet de le séparer par distillation du chlorure de soufre et du perchlorure de phosphore dont il est mélangé. Il cristallise aisément par voie de sublimation ; il attire l'humidité de l'air en répandant des vapeurs blanches. On peut l'obtenir par l'action directe du perchlorure de phosphore sur le bichlorure d'étain. (M. Casselmann.)

Enfin le bichlorure d'étain peut s'unir à un grand nombre de corps organiques, tels que les éthers, l'essence d'amandes amères, etc. ; ces composés seront examinés en traitant de la chimie organique. La combinaison de bichlorure d'étain et d'éther sulfurique a pour formule :


$(C^4H^5O)^2,SnCl^2$. (MM. Kuhlmann et Lewy.)

Préparation.

On prépare le bichlorure d'étain à l'état anhydre : 1° en chauffant un mélange de 4 parties de bichlorure de mercure et de 1 partie d'étain amalgamé et réduit en poudre ; 2° en soumettant à l'action d'un courant de chlore sec l'étain légèrement chauffé.

Pour l'obtenir à l'état d'hydrate, on fait passer du chlore en excès dans une dissolution de protochlorure d'étain, ou bien on dissout l'étain dans une eau régale faite avec un grand excès d'acide chlorhydrique.

Usages.

Le bichlorure d'étain entre dans la *composition d'étain ;* on l'emploie pour préparer les toiles qui doivent recevoir les *couleurs-vapeur*, et surtout pour faire des *couleurs d'application*. Il est connu dans le commerce sous le nom d'*oxymuriate d'étain.*

COMBINAISONS DU BICHLORURE D'ÉTAIN AVEC LES CHLORURES MÉTALLIQUES.

Le bichlorure d'étain se combine directement avec un grand nombre de chlorures métalliques, et forme des composés solubles dans l'eau, dont la plupart cristallisent avec une grande facilité. Ces combinaisons sont formées d'équivalents égaux de bichlorure d'étain et des différents chlorures métalliques ; on peut, jusqu'à un certain point, les assimiler à

des sels dans lesquels le bichlorure d'étain (acide chlorostannique) remplirait le rôle d'acide. Le tableau suivant donne la composition et la forme cristalline de ces chlorures doubles :

$SnCl^2,KCl$	cristallise en	octaèdres réguliers ;
$SnCl^2,AzH^3,HCl$	—	octaèdres réguliers, dont tous les angles sont modifiés par les faces du cube ;
$SnCl^2,NaCl,5HO$	—	petits prismes ;
$SnCl^2,StCl,5HO$	—	prismes allongés, cannelés, sans sommets déterminés ;
$SnCl^2,BaCl,5HO$	—	forme indéterminée ;
$SnCl^2,CaCl,5HO$	—	rhomboèdres ;
$SnCl^2,MgCl,5HO$	—	rhomboèdres de 125°.

(M. Lewy, M. de la Provostaye.)

BROMURES D'ÉTAIN.

Le protobromure d'étain SnBr est incolore et soluble dans l'eau.

L'étain en limaille est attaqué par le brôme avec un vif dégagement de lumière ; il se forme ainsi du bibromure d'étain $SnBr^2$, qui est solide, incolore, très fusible, volatil et soluble dans l'eau.

PROTO-IODURE D'ÉTAIN. SnI.

L'étain en poudre, chauffé avec le double de son poids d'iode, produit une petite quantité de bi-iodure d'étain qui se sublime, et du proto-iodure : ce dernier composé est fixe à la température rouge ; il se dissout en petite quantité dans l'eau, d'où il se dépose par l'évaporation et le refroidissement en cristaux qui retiennent 2 équivalents d'eau.

Le proto-iodure d'étain se décompose quand on le chauffe au contact de l'air, en bi-iodure qui se sublime vers 180°, et en un résidu d'acide métastannique.

Ce corps se combine avec les iodures alcalins et forme des iodures doubles cristallisables.

Ces composés sont représentés par la formule générale : MI,2SnI. La combinaison du proto-iodure d'étain avec l'iodhydrate d'ammoniaque ne présente pas la même composition ; elle a pour formule : AzH^3,HI,SnI. Le proto-iodure d'étain absorbe directement le gaz ammoniac et forme une combinaison blanche, pulvérulente, représentée par $(AzH^3)^2,SnI$.

(M. P. Boullay.)

Le proto-iodure d'étain forme avec le bichlorure d'étain une combinaison dont la composition correspond à la formule $SnCl^2,SnI$, et qu'on obtient sous la forme de prismes d'un jaune orangé, en traitant le protochlorure d'étain anhydre par le chlorure d'iode ICl. (M. Kane.)

DEUTO-IODURE D'ÉTAIN. SnI^2.

Ce composé se présente en cristaux jaunes, d'un éclat soyeux, qui sont décomposés par l'eau en acides iodhydrique et stannique. On l'obtient en dissolvant de l'acide stannique hydraté dans de l'acide iodhydrique.

FLUORURES D'ÉTAIN.

Le protofluorure d'étain SnFl est très soluble dans l'eau ; en évaporant sa dissolution aqueuse, on obtient des cristaux prismatiques.

Le bifluorure d'étain $SnFl^2$ est un corps incristallisable qui se coagule comme l'albumine quand on chauffe sa dissolution.

SULFURES D'ÉTAIN.

Le soufre et l'étain se combinent dans les proportions suivantes :

Protosulfure	SnS.
Sesquisulfure	Sn^2S^3.
Bisulfure	SnS^2.

Ces composés correspondent, comme on le voit, aux oxydes d'étain.

PROTOSULFURE D'ÉTAIN. SnS.

Sn	735,29	78,61
S.	200,00	21,39
	935,29	100,00

Ce sulfure est noir et insoluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique concentré le dissout en dégageant de l'acide sulfhydrique pur.

Le protosulfure d'étain doit être considéré comme une sulfobase puissante ; en effet, il se combine avec un grand nombre de sulfures, et forme ainsi des composés dans lesquels il semble jouer le rôle de base : tels sont le sulfocarbonate d'étain (SnS,CS^2), le sulfarséniate d'étain (SnS,AsS^5), etc.

Préparation.

Le protosulfure d'étain s'obtient par voie humide, en précipitant un sel de protoxyde d'étain par l'acide sulfhydrique ; pour le préparer par voie sèche, il faut faire chauffer de l'étain avec du soufre, pulvériser la masse et la chauffer avec une nouvelle quantité de soufre, jusqu'à ce que le mélange soit entré en fusion.

SESQUISULFURE D'ÉTAIN. Sn^2S^3.

Ce corps est sans importance; il s'obtient en chauffant au rouge obscur du protosulfure d'étain avec un excès de soufre.

BISULFURE D'ÉTAIN. SnS^2.

Sn.	735,29	64,76
S^2.	400,00	35,24
	1135,29	100,00

Ce sulfure peut être obtenu par voie sèche et par voie humide.

On le prépare par voie humide en traitant une dissolution de bichlorure d'étain par l'acide sulfhydrique.

Le bisulfure d'étain ainsi obtenu est d'un jaune sale, insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse; il est précipité de cette dissolution par les acides.

Le bisulfure d'étain obtenu par voie sèche a reçu le nom d'*or mussif*.

Pour le préparer, on amalgame 12 parties d'étain avec 6 parties de mercure; on broie l'amalgame avec 7 parties de fleur de soufre et 6 parties de sel ammoniac. On introduit le mélange dans un matras de verre à long col, et on le chauffe lentement au rouge sombre dans un bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs blanches. La réaction est très complexe; il se forme du sulfure, des chlorures de mercure, d'étain, qui se volatilisent en même temps qu'une certaine quantité de sel ammoniac, et l'on trouve au fond du ballon une couche cristalline d'or mussif.

Dans cette opération, le sel ammoniac, en se volatilisant, emprunte à la masse une certaine quantité de chaleur latente, ce qui empêche la température de s'élever assez pour que le bisulfure d'étain soit décomposé; en outre, les molécules de sulfure d'étain sont entraînées par les différents produits volatils et cristallisent en quelque sorte par sublimation.

On peut aussi obtenir le bisulfure d'étain sous la forme de paillettes cristallines, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge sombre de l'acide sulfhydrique sec et saturé de vapeurs de bichlorure d'étain anhydre.

L'or mussif est d'un jaune d'or; il cristallise en belles paillettes hexagonales, douces au toucher, inattaquables par tous les acides, excepté par l'eau régale.

Chauffé au rouge avec le double de son poids de nitre, il fait entendre une violente explosion, et forme du sulfate et du stannate de potasse.

Le bisulfure d'étain se comporte comme un sulfacide puissant, et se combine avec les sulfobases. Il se dissout dans l'hydrate de potasse ; dans ce cas, une partie du sulfure se décompose pour produire du stannate de potasse et du sulfure de potassium, qui se combine avec le sulfure d'étain non décomposé. Lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse, il chasse l'acide carbonique, et forme du sulfostannate de potassium (KS,SnS^2).

Le bisulfure d'étain se décompose par l'action de la chaleur, et donne un mélange de protosulfure et de sesquisulfure d'étain.

L'or mussif sert à bronzer le bois ; il est aussi employé pour enduire les coussins des machines électriques.

PHOSPHURES D'ÉTAIN.

Le phosphure d'étain obtenu en chauffant un mélange d'étain et de phosphore en excès contient 15 à 16 pour 100 de phosphore (Pelletier). Il est d'un blanc d'argent, moins fusible que l'étain, mou, malléable, et d'une texture lamelleuse.

Lorsqu'on fait arriver un excès d'hydrogène phosphoré sur du protochlorure d'étain anhydre, et qu'on arrose avec de l'eau le composé qui en résulte, il reste un résidu jaune, dont la composition est représentée par la formule : Sn^2Ph^3. (M. H. Rose.)

ARSÉNIURES D'ÉTAIN.

L'étain et l'arsenic se combinent pour ainsi dire en toutes proportions par la voie sèche. Les corps ainsi obtenus sont gris, cassants, lamelleux, moins fusibles que l'étain, et facilement oxydés par le grillage qui en dégage de l'acide arsénieux. Traités par l'acide chlorhydrique, ils donnent des mélanges d'hydrogène et d'hydrogène arsénié qui se dégagent, et du chlorure d'étain qui se dissout ; une certaine quantité d'arsenic se sépare à l'état de liberté.

Il suffit d'une très petite quantité d'arsenic pour durcir l'étain, altérer sa malléabilité, et lui communiquer la propriété de cristalliser facilement en larges lames.

AZOTATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN. SnO,AzO^5.

SnO	835,29	55,30
AzO^5	675,00	44,70
	1510,29	100,00

Ce sel n'est pas connu à l'état solide : quand on concentre sa dissolution, il se décompose et donne de l'acide métastannique. Il éprouve la même altération lorsqu'on le laisse au contact de l'air. On le prépare en dissolvant dans l'acide azotique étendu l'hydrate de protoxyde d'étain ou le protosulfure d'étain.

Quand on traite l'étain par de l'acide azotique d'une densité égale à 1,114, on obtient une dissolution d'un azotate double de protoxyde d'étain et d'ammoniaque qui se décompose par la concentration, et donne, comme l'azotate d'étain, un dépôt d'acide métastannique hydraté.

SULFATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN. SnO,SO^3.

SnO	835,29	62,55
SO^3	500,00	37,45
	1335,29	100,00

Le sulfate d'étain est très soluble dans l'eau froide ; cette dissolution se décompose facilement et produit un sous-sel blanc et insoluble.

Le sulfate d'étain est anhydre, et a pour formule : SnO,SO^3 ; il se décompose par la chaleur, dégage de l'acide sulfureux, et laisse un résidu d'acide métastannique. Il forme des sels doubles assez stables avec le sulfate de potasse et le sulfate d'ammoniaque.

Préparation.

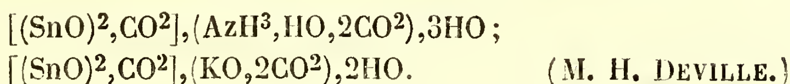
Ce sel a été obtenu pour la première fois en chauffant l'acide sulfurique avec le protochlorure d'étain (Berthollet). Le meilleur moyen de le préparer consiste à saturer à chaud de l'acide sulfurique étendu par du protoxyde d'étain hydraté et encore humide. Cet oxyde se dissout rapidement, et laisse déposer par le refroidissement une grande quantité de cristaux lamelleux, incolores, d'un aspect nacré. (M. Bouquet.)

CARBONATE D'ÉTAIN.

On ne connaît qu'une seule combinaison formée par l'acide carbonique avec le protoxyde d'étain : c'est un carbonate bibasique anhydre

$(SnO)^2,CO^2$ qu'on obtient sous la forme d'une poudre cristalline pesante, quand on fait digérer, dans un flacon fermé, du protochlorure d'étain cristallisé avec une dissolution concentrée de bicarbonate de soude. Ce composé s'altère très rapidement au contact de l'air en prenant une teinte jaune.

Dans cette préparation, si l'on remplace le bicarbonate de soude par le bicarbonate de potasse ou d'ammoniaque, on a des carbonates doubles cristallisés en aiguilles soyeuses et représentés par les formules :



$$[(SnO)^2,CO^2],(AzH^3,HO,2CO^2),3HO\,;$$
$$[(SnO)^2,CO^2],(KO,2CO^2),2HO.$$
(M. H. Deville.)

L'*hyposulfate*, le *sulfite*, le *phosphate* et le *borate* d'étain sont à peine connus et sans importance. L'étain, mis en contact avec l'acide sulfureux aqueux, est attaqué sans qu'on observe aucun dégagement de gaz; il se produit du sulfure, du sulfite et de l'hyposulfite de protoxyde d'étain.

Le *phosphate*, le *phosphite*, l'*iodate* et le *borate* de protoxyde d'étain sont insolubles dans l'eau.

MINERAIS D'ÉTAIN.

Les seules espèces minérales qui contiennent de l'étain sont l'oxyde (acide stannique) et le sulfure; encore ce dernier est-il très rare.

ACIDE STANNIQUE NATUREL.

Ce minéral se trouve en filons, en amas, et le plus souvent en veinules très disséminées dans les terrains anciens. Il est presque toujours accompagné de wolfram, de molybdène sulfuré et de pyrites arsenicales.

Les principaux gîtes exploitables sont aux Indes, au Chili, au Mexique, dans le comté de Cornouailles, en Espagne, en Saxe et en Bohême.

L'acide stannique naturel est ordinairement d'un brun rouge pâle; quelquefois brun, noir, gris jaune, vert; le plus souvent opaque. Il est très dur, et d'une densité égale à 6,7.

Il cristallise en prismes droits, à base carrée; il est isomorphe avec l'acide titanique.

L'acide stannique contient presque toujours de l'oxyde de fer, de l'oxyde de manganèse et quelquefois de l'oxyde de tantale.

MÉTALLURGIE DE L'ÉTAIN.

L'extraction de l'étain est une des opérations métallurgiques qui présentent le moins de difficultés; car on retire toujours ce métal de l'acide

stannique, qui est facilement réduit par le charbon, et donne de l'étain métallique.

Le minerai d'étain se trouve ordinairement dans les terrains anciens à l'état cristallin, dans les granites, les porphyres, les schistes, etc. Celui qui se rencontre dans les terrains d'alluvion donne le métal le plus estimé.

Le minerai cru est trié, bocardé et lavé sur des tables pour le séparer des gangues pierreuses qui l'accompagnent. Lorsqu'il s'agit d'un minerai provenant de filons ou de stockwerks, on le soumet ensuite à un grillage soigné dans des fours à réverbère ; cette opération a surtout pour but d'en séparer le fer, le soufre et l'arsenic.

Le grillage décompose les pyrites cuivreuses, ferrugineuses et arsenicales. Lorsque le minerai contient du cuivre, on le retire des schlichs grillés par le lessivage ; l'arsenic est recueilli à l'état d'acide arsénieux dans des chambres de condensation interposées entre le four de grillage et sa cheminée. On soumet à un nouveau lavage le schlich grillé et bocardé, afin de séparer l'oxyde de fer pulvérulent et les autres matières altérées par le grillage.

Par des lavages nombreux et soignés, on arrive à donner à un minerai très pauvre une grande richesse. Le minerai d'alluvion n'a jamais besoin de subir un grillage et un lavage subséquent. Le résidu des lavages est en grande partie formé d'acide stannique ; il est immédiatement soumis à la réduction.

La fusion des minerais d'étain se fait par deux méthodes différentes, suivant la nature des minerais.

Les minerais des terrains d'alluvion, qui donnent un métal très pur, se réduisent par le charbon de bois dans un fourneau à manche ; ceux des filons sont traités par la houille dans des fours à réverbère.

FUSION DU MINERAI D'ÉTAIN AU FOURNEAU A MANCHE.

Les fourneaux à manche, dont on fait usage pour réduire le minerai d'étain, ont une certaine ressemblance avec les hauts fourneaux qui servent à la fabrication de la fonte (pl. XXXV, fig, 1, 2, 3); ils ont environ 5 mètres de hauteur. Le massif est bâti de brique; il forme un prisme à base carrée, un peu moins large que haut; le gueulard est sensiblement rond : il a $0^{m},50$ de diamètre. On jette alternativement dans le fourneau le minerai et le combustible. L'intérieur du fourneau est formé d'un cylindre vertical de fonte, revêtu d'argile, et présentant une ouverture pour le passage du vent; cette ouverture reçoit une tuyère dans laquelle se rendent les buses de deux soufflets ; elle se trouve un peu au-dessus de la sole du fourneau. Au niveau de la sole, le cylindre présente une échancrure au-dessous de laquelle se trouve le bassin de

réception. Un second bassin plus grand que le premier est placé au niveau du sol ; non loin de ce second bassin, s'en trouve un troisième qui sert au raffinage. Tous ces bassins sont de brique ou de fonte.

L'étain vient se rendre dans le premier bassin de réception, où on le laisse en repos pendant quelque temps. Il se partage ainsi en plusieurs zones : l'étain pur occupe la surface, tandis que l'étain allié se rassemble au fond du bassin. On décante les parties supérieures dans le troisième bassin, préalablement chauffé, et l'on procède au raffinage.

Cette opération a pour but de réduire l'oxyde que retient le métal, et de déterminer au sein de la masse fondue une ébullition artificielle qui le débarrasse des scories ou des poussières qu'il contient. A cet effet, on introduit dans le bain métallique des charbons mouillés ou du bois vert.

Après cette opération, qui dure environ trois heures, on laisse reposer le métal, et on le coule dans des moules.

Quelquefois on chauffe l'étain fondu à une température où il devient cassant ; et en le laissant tomber sur le sol, on le divise en fragments qui présentent une apparence cristalline ; l'étain ainsi préparé porte le nom d'*étain en larmes*. Il est d'autant plus pur que ses cristaux sont plus volumineux.

FUSION DU MINERAI D'ÉTAIN AU FOUR A RÉVERBÈRE.

En Angleterre, le minerai d'étain qui provient des filons est réduit par la houille dans des fours à réverbère qui peuvent contenir une charge de 600 à 800 kilogrammes. Ces fourneaux sont à une seule chauffe ; la voûte est très surbaissée ; son point le plus élevé n'est qu'à $0^m,50$ au-dessus de la sole (pl. XXXV, fig. 4 et 5).

Le fourneau est muni de trois portes, A, B, C, une pour la chauffe, une pour la charge, et une troisième pour brasser la masse et faire sortir les scories.

La sole est légèrement concave, et de son point le plus bas part un conduit D qui amène l'étain dans des bassins de réception GG. Ce conduit est bouché pendant la fonte avec un tampon d'argile.

Le minerai est mélangé avec de la houille : dans quelques localités, on y ajoute de la chaux pour faciliter la fusion de la gangue.

Le point important de la conduite du feu est de réduire l'acide stannique avant la fusion des gangues ; sinon, il se formerait un émail qui serait d'une réduction très difficile.

On enlève de temps en temps les scories qui recouvrent la surface du bain, et l'on coule le métal dans le bassin de réception : les scories qui se rassemblent à sa surface sont mises de côté, et le métal est coulé en plaques ou en lingots.

On raffine l'étain brut dans des fourneaux qui ressemblent à ceux qui ont servi à la fusion ; et on le sépare ensuite par liquation des substances étrangères qu'il contient, en ayant égard à la densité et à la fusibilité comparatives de l'étain et des corps étrangers avec lesquels il est mélangé.

Les couches métalliques qui fondent le plus facilement, et qui sont les plus légères, donnent toujours le métal le plus pur.

ALLIAGES D'ÉTAIN ET DE FER. — FER-BLANC.

L'étain s'allie en toutes proportions avec le fer : ces alliages sont cassants, et plus ou moins fusibles, selon la quantité de fer qu'ils contiennent ; lorsqu'on les soumet à l'action d'une douce chaleur, on peut séparer en partie, par liquation, l'étain du fer.

Un alliage cristallisé a donné à l'analyse 3 équivalents de fer et 1 équivalent d'étain. (M. Lassaigne.)

On donne le nom de *fer-blanc* à la tôle recouverte d'un alliage de fer et d'étain. Les couches qui sont en contact avec le fer sont un véritable alliage de fer et d'étain ; la surface est de l'étain métallique.

Le fer-blanc est très précieux pour les usages domestiques, car il possède la ténacité du fer, et peut, comme l'étain, se conserver à l'air humide sans s'oxyder.

Pour que l'étain adhère à la surface des feuilles de tôle, il est indispensable de les décaper, en enlevant les couches d'oxyde de fer qui les recouvrent ordinairement. Dans ce but, on les plonge dans une eau acidulée par un mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elles soient devenues très brillantes, et qu'elles ne présentent plus de taches noires à leur surface. Les plaques de tôle sont ensuite passées dans l'eau pure, et frottées avec du chanvre et du sable. Après ces opérations préparatoires, on les plonge pendant une heure environ dans un bain de graisse qui les sèche, et on les passe dans un bain d'étain, qui est lui-même recouvert de graisse. Les plaques séjournent environ une heure et demie dans l'étain. Après cette immersion, on les laisse égoutter sur une grille de fer.

Les feuilles qui sortent de ce bain métallique contiennent toujours un excès d'étain, qu'on leur enlève au moyen d'une opération qui porte le nom de *lavage*.

Cette opération consiste à plonger rapidement la feuille de fer-blanc dans un bain d'étain très pur, de manière à fondre l'excès d'étain qui recouvre la surface du fer-blanc ; on brosse la plaque, on la passe dans un nouveau bain d'étain pour effacer les marques de la brosse, et on la plonge dans un bain de suif fondu qui fait écouler l'excès d'étain. Pour

terminer la préparation des plaques de fer-blanc, il ne reste plus qu'à les nettoyer, ce qu'on fait en les frottant avec du son.

Le fer-blanc a l'aspect de l'étain; il conserve longtemps son éclat, à moins qu'il ne présente à sa surface une fissure qui mette le fer à découvert; il se forme alors des taches de rouille qui augmentent rapidement.

Moiré.

Lorsqu'on plonge du fer-blanc dans une liqueur acide, les couches d'étain qui forment la surface entrent en dissolution, et mettent à nu les couches inférieures qui se montrent alors avec une apparence cristalline et chatoyante : c'est ainsi que se prépare le moiré.

On peut employer pour moirer le fer-blanc les mélanges suivants :

1° 8 parties d'eau, 4 de sel marin, 2 d'acide azotique;

2° 8 parties d'eau, 2 d'acide azotique, 3 d'acide chlorhydrique;

3° 8 parties d'eau, 1 d'acide sulfurique, 2 d'acide chlorhydrique.

Le fer-blanc le plus convenable pour la fabrication du moiré est celui qui est préparé avec de l'étain très pur.

Le fer-blanc destiné au moiré métallique doit être recouvert d'une couche d'étain plus épaisse que celle que l'on met ordinairement sur le fer-blanc; si la couche d'étain était trop mince, les cristaux mis à nu seraient toujours petits.

Pour préparer le moiré, on chauffe légèrement la feuille de fer-blanc, et l'on y passe à l'aide d'une éponge une couche bien égale de liqueur acide : on voit apparaître immédiatement les cristaux métalliques. On arrête l'action de l'acide en plongeant la feuille de fer-blanc dans l'eau; si l'acide agissait trop longtemps, la tôle serait bientôt mise à nu, et donnerait des taches noires.

On peut modifier à volonté l'aspect du moiré, en changeant la cristallisation de l'étain. Dans l'état ordinaire, l'étain qui recouvre le fer-blanc est refroidi lentement, et ses cristaux sont volumineux. Mais si l'on fait chauffer le fer-blanc, de manière à faire fondre l'étain, qu'on saupoudre la feuille avec du sel ammoniac, afin de réduire l'oxyde formé, et qu'on la plonge rapidement dans de l'eau froide, l'étain affecte la forme de petits cristaux radiés; si l'on traite ensuite par de l'eau acidulée une plaque préparée ainsi, on obtient un moiré qui présente l'aspect du granite.

Pour conserver le moiré, il faut le sécher rapidement et le recouvrir ensuite d'une couche de vernis. En employant des vernis diversement colorés, on obtient des moirés dont l'effet est souvent très agréable.

TITANE.

ÉQUIVALENT : Ti = 314,70.

Ce métal a été découvert en 1791 par Gregor dans le *fer titané*, et signalé en 1794 par Klaproth dans le *rutile*.

Le titane a été obtenu pour la première fois à l'état de pureté par Berzelius en décomposant par le potassium une combinaison de fluorure de titane et de fluorure de potassium. La réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière; on lave le produit à l'eau froide et l'on obtient ainsi du titane métallique sous la forme d'une poudre grise, amorphe, composée de parcelles qui présentent l'éclat métallique quand on les examine au microscope; elles ne s'agrégent point par la pression et ne prennent pas de teinte cuivrée comme on l'avait cru d'abord.

Le titane brûle avec une vive scintillation quand on le chauffe au contact de l'air; sa combustion dans l'oxygène est accompagnée d'une lumière éblouissante. Quand on chauffe un mélange de titane et d'oxyde de cuivre ou de minium, le titane est oxydé avec un dégagement de chaleur si considérable, que le cuivre, réduit, entre en pleine fusion. La combustion du titane produit de l'acide titanique; ce corps se présente sous la forme d'une poudre blanche qui est composée de particules cristallines visibles au microscope.

Le titane décompose faiblement l'eau à 100° en dégageant de l'hydrogène; à une température plus élevée, cette décomposition devient très rapide.

L'acide chlorhydrique dissout le titane à l'aide de la chaleur en dégageant de l'hydrogène; la dissolution paraît contenir du protochlorure de titane TiCl. Le chlore n'attaque pas le titane à la température ordinaire; mais le titane chauffé s'enflamme au contact du chlore en produisant du perchlorure de titane.

COMBINAISONS DU TITANE AVEC L'OXYGÈNE.

Le titane forme avec l'oxygène les trois combinaisons suivantes :

Protoxyde de titane. . . .	TiO.
Sesqui-oxyde	Ti^2O^3.
Acide titanique	TiO^2.

PROTOXYDE DE TITANE. TiO.

Ti	314,70	75,88
O	100,00	24,12
	414,70	100,00

Cet oxyde est d'un noir luisant ; il est infusible aux températures les plus élevées ; il se change par le grillage en acide titanique ; il se dissout lentement dans les acides et se combine avec les alcalis. Son hydrate est d'un beau bleu ; il absorbe très rapidement l'oxygène, et se change en acide titanique. Il décompose l'eau, même à la température ordinaire.

Le minéral que l'on nomme *anatase* paraît être du protoxyde de titane ; il cristallise en octaèdres à base carrée d'une densité égale à 3,85. Cependant quelques minéralogistes le considèrent comme de l'acide titanique.

L'oxyde de titane présente au chalumeau des réactions caractéristiques. Lorsqu'on le chauffe avec du borax ou du sel de phosphore, il donne un verre d'abord incolore et qui, dans la flamme intérieure, devient d'un beau violet améthyste.

C'est à la présence du protoxyde de titane qu'on doit attribuer la couleur bleue que présentent les scories de certains hauts fourneaux et les moufles d'argiles réfractaires dans lesquels on traite les minerais de zinc en Silésie. (M. Kersten.)

Préparation.

On prépare le protoxyde de titane en chauffant l'acide titanique avec du potassium ou en réduisant l'acide titanique par le charbon ; mais alors il se forme toujours un mélange de titane métallique et d'oxyde.

SESQUI-OXYDE DE TITANE. Ti^2O^3.

Ti^2	629,40	67,72
O^3	300,00	32,28
	929,40	100,00

L'ammoniaque, la potasse et la soude produisent dans une dissolution de sesquichlorure de titane un précipité gélatineux, brun foncé, qui est de l'hydrate de sesqui-oxyde de titane : Ti^2O^3,HO. Ce précipité absorbe l'oxygène de l'air, devient noir, puis bleu, et enfin tout à fait blanc : il est alors changé en acide titanique.

L'acide titanique exposé, à une haute température, à l'action d'un

courant d'hydrogène sec et bien privé d'air, laisse une poudre noire de sesqui-oxyde de titane.

Lorsqu'on plonge une lame de zinc dans le bichlorure de titane, la liqueur se colore d'abord en bleu foncé, puis en pourpre, et laisse bientôt déposer une poudre violette, qui paraît être du sesqui-oxyde de titane. Ce composé se transforme facilement à l'air en acide titanique.

Le sesqui-oxyde de titane s'unit aux acides, et forme des sels qui ont été jusqu'à présent peu étudiés.

ACIDE TITANIQUE. TiO^2.

Ti.	314,70	61,15
O^2.	200,00	38,85
	514,70	100,00

L'acide titanique doit être considéré comme un véritable acide; il ne fonctionne dans aucun cas comme une base salifiable. (M. H. Rose.)

Cet acide prend une teinte jaune quand on le chauffe, et redevient blanc par le refroidissement; il est infusible, fixe, indécomposable par la chaleur, insoluble dans l'eau; il rougit la teinture de tournesol. Sa densité est égale à 3,791.

L'acide titanique est ramené à l'état de protoxyde de titane par l'action du potassium. Le charbon le réduit complétement; l'hydrogène et l'acide sulfhydrique ne l'altèrent pas.

L'hydrate d'acide titanique, que l'on obtient en décomposant un titanate par un acide énergique est blanc et gélatineux comme l'alumine; il reste longtemps en suspension dans l'eau, et passe à travers les filtres, à moins que la dissolution ne contienne du sel ammoniac; il se dissout dans quelques acides, et perd cette solubilité lorsqu'il a été calciné ou seulement desséché : toutefois l'acide sulfurique concentré et bouillant dissout facilement l'acide titanique qui a été chauffé, même au rouge.

L'acide titanique présente une certaine analogie avec l'acide stannique; ces deux acides se trouvent, dans la nature, cristallisés sous les mêmes formes.

Quand on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge un courant de vapeurs d'eau et de perchlorure de titane, on obtient de l'acide titanique en petits cristaux identiques avec ceux d'une variété d'acide titanique natif (brookite); ces cristaux sont isomorphes avec les cristaux d'acide stannique produits dans les mêmes circonstances. (M. Daubrée.)

On obtient des cristaux d'acide titanique, dont les propriétés sont identiques avec celles du rutile, quand on maintient à la haute température d'un four à porcelaine un mélange de 1 partie d'acide titanique et de 4 à

5 parties de phosphate de soude et d'ammoniaque. Les cristaux ainsi produits ont souvent plus de 1 centimètre de longueur; ils sont transparents et d'un jaune d'or; leur densité est égale à 4,283. (Ebelmen.)

Préparation.

Le *rutile* peut être considéré comme de l'acide titanique presque pur; plusieurs méthodes ont été indiquées pour en extraire cet acide, nous en ferons connaître seulement deux qui nous paraissent devoir être préférées à toutes les autres.

1° Pour rendre le rutile attaquable par les acides, on le pulvérise et on le fait fondre avec 2 parties de potasse au creuset d'argent, ou au creuset brasqué avec 2 parties de carbonate de potasse; on peut également chauffer le rutile avec son poids de chlorure de baryum, dans un creuset brasqué, à la température d'un essai de fer.

Lorsqu'on a employé le chlorure de baryum, qui a l'avantage de ne pas introduire dans la liqueur un alcali dont on se débarrasse difficilement, on reprend la masse par l'eau, qui enlève l'excès de chlorure de baryum, et l'on traite le résidu par l'acide sulfurique : cet acide dissout l'acide titanique; on fait alors passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique pour précipiter l'étain, et l'on ajoute à la dissolution filtrée de l'ammoniaque qui forme un dépôt d'acide titanique coloré par du sulfure de fer. La liqueur est alors abandonnée au repos; on la décante, puis on la remplace par une dissolution d'acide sulfureux qui dissout le sulfure de fer en le faisant passer à l'état d'hyposulfite, et laisse l'acide titanique parfaitement blanc. (M. Berthier.)

2° On peut retirer du fer titané ou du rutile de l'acide titanique complétement exempt de fer en employant la méthode suivante :

Le rutile ou le fer titané finement pulvérisé est fondu avec deux fois son poids de carbonate de potasse. La masse, refroidie et réduite en poudre, est traitée par l'acide fluorhydrique étendu; il se dépose du fluotitanate de potassium, composé peu soluble qu'on redissout dans l'eau bouillante et qu'on purifie par plusieurs cristallisations. La dissolution bouillante de ce sel est ensuite décomposée par l'ammoniaque; il se forme un précipité blanc de titanate d'ammoniaque qui donne par la calcination de l'acide titanique parfaitement pur.

Les eaux mères du fluotitanate de potassium contiennent du fer que l'on peut éliminer en le faisant passer à l'état de peroxyde au moyen du chlore et le précipitant à froid par l'ammoniaque. Le fluotitanate de potassium n'est précipité qu'à l'aide de la chaleur; en filtrant la dissolution, on obtient ce sel exempt de fer et on le transforme en acide titanique, comme ci-dessus. (M. Woehler.)

TITANATES.

Les titanates neutres sont incolores ou légèrement jaunâtres, insolubles dans l'eau et décomposés par l'eau bouillante en titanates acides et en sous-titanates.

Ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique ; l'ammoniaque en sépare un sel acide qui se décompose par la chaleur en laissant un résidu d'acide titanique. Les acides sulfurique, phosphorique et arsénique, produisent dans les titanates des précipités blancs qui sont formés par une combinaison de ces acides avec l'acide titanique, et qui se dissolvent dans un excès d'acide. Le cyanoferrure de potassium et l'infusion de noix de galle précipitent les titanates en rouge brun. L'étain et le zinc colorent en violet ou en bleu les dissolutions acides des titanates, et y forment ensuite un précipité bleu d'hydrate de protoxyde de titane.

L'acide titanique retiré d'un titanate, puis mêlé avec du charbon, et soumis ensuite, à une température rouge, à l'action du chlore, donne du perchlorure de titane facile à distinguer des autres chlorures volatils, à cause de la propriété qu'il possède d'absorber le gaz ammoniac, et de produire un composé qui se détruit par la chaleur en laissant un résidu d'azoture de titane, Ti^3Az^2, qui se présente en paillettes cohérentes d'un rouge de cuivre.

Les titanates traités au chalumeau par le phosphate d'ammoniaque et de soude, dans la flamme de réduction, donnent un verre d'une belle teinte pourpre tirant sur le bleu qui se fonce en se refroidissant, et peut même devenir noire si l'on emploie trop de titanate. Cette propriété distingue nettement l'acide titanique de l'acide tantalique, qui ne colore pas les flux au feu de réduction.

TITANATES DE FER.

La nature présente plusieurs combinaisons d'acide titanique et d'oxyde de fer.

On trouve dans le comté de Cornouailles un minerai nommé *minakanite*, qui est d'un noir de jais éclatant, et qui contient 45 pour 100 d'acide titanique, et 51 d'oxyde de fer.

L'*isérine* paraît être un titanate neutre de fer.

On donne le nom de *fer titané* à des mélanges des minéraux précédents avec le fer oxydulé.

AZOTURES DE TITANE.

On a découvert dans ces dernières quatre combinaisons formées par le titane avec l'azote ; un de ces azotures n'est connu qu'à l'état de combinaison avec le cyanure de titane.

AZOTURE DE TITANE. TiAz.

Ti	314,70	63,27
Az	175,00	36,73
	489,70	100,00

Cet azoture de titane est une poudre d'un violet foncé qui possède un reflet cuivré comme l'indigotine. On le prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac parfaitement sec sur de l'acide titanique maintenu à une température très élevée. Des cristaux de rutile, traités de la même manière, se transforment en azoture de titane en prenant une teinte cuivrée à l'extérieur et noire à l'intérieur.

AZOTURE DE TITANE. Ti^3Az.

Ce composé n'a pas encore été obtenu à l'état isolé ; il existe en combinaison avec le cyanure de titane. On peut considérer les deux autres azotures de titane comme résultant de l'union de cet azoture avec le composé précédent TiAz.

AZOTURE DE TITANE. Ti^3Az^2.

Ti^3	944,10	72,10
Az^2	350,00	27,90
	1294,10	100,00

Ce composé peut être regardé comme une combinaison de deux azotures de titane : $2Ti^3Az^2 = 3TiAz + Ti^3Az$. On l'obtient sous la forme de paillettes d'un rouge de cuivre quand on chauffe dans un courant de gaz ammoniac le perchlorure de titane ammoniacal (M. Liebig). Ce composé a été considéré d'abord comme du titane métallique ; il est facile de démontrer qu'il contient de l'azote, car il produit un dégagement abondant d'ammoniaque au contact de la potasse en fusion. Il dégage aussi de l'ammoniaque quand on le calcine dans un courant de vapeur d'eau. Le chlore le transforme à l'aide de la chaleur en perchlorure de titane.

AZOTURE DE TITANE. Ti^5Az^3.

Ti^5	1573,50	74,16
Az^3	525,00	25,84
	2098,50	100,00

On peut considérer cet azoture comme résultant de l'union de deux des composés précédents : $Ti^5Az^3 = 2TiAz + Ti^3Az$. On le prépare en

maintenant à une température très élevée, dans un courant d'hydrogène, l'azoture Ti^3Az^2. Une partie de l'azote se dégage à l'état d'ammoniaque et le composé Ti^5Az^3 reste sous la forme de paillettes d'un jaune d'or et d'un éclat métallique. Cette combinaison paraît aussi se former quand on chauffe l'acide titanique dans un courant de cyanogène ou d'acide cyanhydrique. (M. Woehler.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE TITANE.

Le protoxyde de titane est une base très faible; toutes ses combinaisons solubles ont une réaction fortement acide, et sont colorées en rouge; les sous-sels de protoxyde de titane sont noirs ou bleus, et insolubles.

Les carbonates alcalins produisent un précipité bleu dans les dissolutions de titane. Ce précipité prend à l'air une couleur cannelle, et passe au vert par un contact prolongé avec l'air et l'eau.

Le sulfate acide de protoxyde de titane est rouge et le sulfate basique est bleu; ce dernier sel absorbe facilement l'oxygène de l'air, et devient incolore en se changeant en une combinaison d'acide sulfurique et d'acide titanique.

SESQUICHLORURE DE TITANE. Ti^2Cl^3.

Ti^2	629,40	32,13
Cl^3	1329,60	67,87
	1959,00	100,00

On obtient ce composé en faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge de l'hydrogène saturé de vapeurs de bichlorure de titane : il se produit de l'acide chlorhydrique et un sesquichlorure peu volatil qui se condense dans les parties froides du tube en écailles d'un violet-foncé, déliquescentes, et produisant une liqueur d'un rouge violacé.

Le sesquichlorure de titane est surtout remarquable par sa grande affinité pour l'oxygène et pour le chlore. Il réduit les dissolutions d'or, d'argent et de mercure, et ramène au minimum les sels de bi-oxyde de cuivre et de sesqui-oxyde de fer. Le sesquichlorure de titane, chauffé au contact de l'air, se transforme en acide titanique et en perchlorure de titane : $TiCl^2$. (Ebelmen.)

PERCHLORURE DE TITANE. $TiCl^2$.

Ti	314,70	26,20
Cl^2	886,40	73,80
	1201,10	100,00

Ce corps est liquide comme le bichlorure d'étain, incolore et très lourd; il répand des vapeurs au contact de l'air, et bout à 135°. Sa densité de vapeur est égale à 6,836. (M. Dumas.)

Le perchlorure de titane est décomposé par l'eau, donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide titanique. Lorsque cette réaction s'opère à la chaleur rouge, elle produit de l'acide titanique cristallisé.

On le prépare en faisant arriver du chlore gazeux sur un mélange d'acide titanique et de charbon chauffé au rouge.

Le perchlorure de titane se combine directement avec l'acide cyanhydrique anhydre et forme un composé représenté par $TiCl^2,HCy$. Ce corps est solide, cristallin, d'un jaune-citron, volatil au-dessous de 100°; il fume légèrement au contact de l'air, et se transforme au bout de quelque temps en une masse visqueuse, incolore, qui exhale une forte odeur d'acide cyanhydrique. Il se dissout dans l'eau en produisant beaucoup de chaleur et en dégageant de l'acide cyanhydrique. Quand on le réduit en vapeurs et qu'on le fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, il se décompose en produisant de l'azoture de titane de couleur cuivrée qui tapisse les parois du tube.

On connaît une combinaison de chlorure de cyanogène et de perchlorure de titane qui est représentée par la formule $(TiCl^2)^2,CyCl$. Ce composé se forme par l'union directe des deux chlorures ou par l'action du chlore sur une combinaison de cyanure et d'azoture de titane dont nous parlerons plus loin. Le chlorure double de titane et de cyanogène est un corps solide, jaune, cristallin, volatil au-dessous de 100°. Il se décompose au contact de l'eau en dégageant du chlorure de cyanogène. Le perchlorure de titane le dissout à l'aide de la chaleur et le laisse cristalliser par le refroidissement. (M. Wœhler.)

Le perchlorure de titane forme avec le bichlorure de soufre une combinaison jaune, qu'on obtient sous la forme de cristaux en refroidissant fortement un mélange de chlorure de soufre et de perchlorure de titane.

Le perchlorure de titane absorbe l'hydrogène phosphoré et se transforme ainsi en une poudre brune qui répand des fumées au contact de l'air.

Le gaz ammoniac forme avec le perchlorure de titane une combinaison

blanche, pulvérulente, qui se décompose par la chaleur en abandonnant de l'azoture de titane Ti^3Az^2. Ce composé a pour formule $TiCl^2,2AzH^3$.
(M. H. Rose.)

Le perchlorure de titane forme des combinaisons cristallisables avec les chlorures alcalins.

FLUORURE DE TITANE. $TiFl^2$.

Le fluorure de titane anhydre est un liquide incolore, fumant à l'air, qu'on obtient en distillant un mélange d'acide titanique, de spath fluor et d'acide sulfurique de Nordhausen. On obtient la même combinaison à l'état hydraté en dissolvant l'acide titanique dans l'acide fluorhydrique.

Le fluorure de titane est décomposé par l'eau ; il se forme un précipité blanc et il reste en dissolution une combinaison d'acide fluorhydrique et de fluorure de titane $HFl,TiFl^2$, à laquelle on a donné le nom d'*acide hydrofluotitanique*, et qui se combine avec les bases comme les acides hydrofluoborique et hydrofluosilicique.

CYANURE DE TITANE. TiCy.

Ce composé n'a pas encore été obtenu à l'état de liberté ; mais on connaît la combinaison qu'il forme avec l'azoture de titane Ti^3Az et qui a pour formule $TiCy,3Ti^3Az$. Cette combinaison se rencontre sous la forme de cubes d'un rouge de cuivre dans les hauts fourneaux où l'on traite des minerais titanifères : dans le haut fourneau de Rübeland (Harz) on a trouvé récemment au fond du creuset une masse de cyano-azoture de titane pesant 40 kilogrammes. La formation de ce composé paraît liée à celle du cyanure de potassium observée depuis longtemps dans les hauts fourneaux ; on peut en effet le reproduire en chauffant au feu de forge du cyanoferrure de potassium avec de l'acide titanique.

On a considéré pendant longtemps le cyano-azoture de titane comme du titane métallique. Il est d'un rouge de cuivre très éclatant, assez dur pour rayer le quartz ; on peut le réduire en poudre. Il est infusible au feu de forge et paraît être légèrement volatil à cette haute température. Sa densité est égale à 5,9. Il est insoluble dans les acides et dans l'eau régale. Il contient ordinairement près de 1 pour 100 de graphite interposé.

Le cyano-azoture de titane est attaqué à la température rouge par le chlore qui le transforme en perchlorure de titane et en une combinaison de ce corps avec le chlorure de cyanogène. La vapeur d'eau le décompose au rouge en produisant de l'acide titanique et un dégagement d'hydrogène, d'ammoniaque et d'acide cyanhydrique. Le cyano-azoture de titane brûle aisément quand on le chauffe dans un courant d'oxygène ; il réduit

avec facilité les oxydes de plomb et de cuivre ; le carbone qu'il contient se transforme complétement en acide carbonique. Quand on le fond avec du bisulfate de potasse, tout l'azote qu'il renferme se dégage à l'état de liberté. (M. WOEHLER.)

BISULFURE DE TITANE. TiS^2.

Ti.	314,70	44,03
S^2.	400,00	55,97
	714,70	100,00

Le bisulfure de titane a été préparé d'abord en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur de l'acide titanique porté au rouge blanc dans un tube de porcelaine (M. H. Rose). On l'obtient sous la forme d'écailles brillantes qui ont la couleur et l'aspect de l'or mussif, en chauffant au rouge, dans un tube de verre, de l'acide sulfhydrique sec et saturé de vapeurs de perchlorure de titane. (Ebelmen.)

Le bisulfure de titane se ternit au contact de l'air humide, en exhalant l'odeur de l'hydrogène sulfuré ; le grillage le convertit facilement en acide sulfureux et en acide titanique ; l'acide chlorhydrique concentré en dégage de l'acide sulfhydrique ; l'eau régale l'attaque en produisant de l'acide sulfurique et de l'acide titanique.

Les sulfures correspondant au protoxyde et au sesqui-oxyde de titane ne sont pas connus.

MINERAIS DE TITANE.

Les principaux minerais de titane sont : le fer titané, le rutile, l'anatase, le *sphène* ou la *titanite*, substance cristallisée qui se compose de titanate et de silicate de chaux.

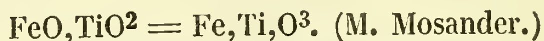
La *polymignite*, qu'on trouve en cristaux noirs, est du titanate de zircone et d'yttria, contenant plusieurs autres bases.

Le rutile de Gourdon et de Villeneuve (Haute-Saône) contient 98 pour 100 d'acide titanique, et 2 pour 100 d'oxyde de fer. (M. Virlet.)

La *chrictonite* de la vallée du Bourg-d'Oysans, en Dauphiné, contient 47 de protoxyde de fer et 53 d'acide titanique ; sa formule est (FeO,TiO^2) (M. de Marignac). Le fer titané de Washington est représenté par $(FeO)^3,(Fe^2O^3)^4,TiO^2$, et se rapproche beaucoup, par sa composition, du fer titané d'Arendal, analysé par M. Mosander.

Les fers titanés et les oxydes de fer présentent plusieurs exemples remarquables d'isomorphisme. On peut expliquer ce fait, en supposant

que les fers titanés sont formés par le mélange de deux corps isomorphes, c'est-à-dire de sesqui-oxyde de fer, Fe^2O^3, et de titanate de protoxyde de fer, ce composé étant considéré comme du sesqui-oxyde de fer dans lequel 1 équivalent de fer est remplacé par 1 équivalent de titane :



$$FeO,TiO^2 = Fe,Ti,O^3.$$ (M. Mosander.)

L'isomorphisme de ces composés s'expliquerait mieux en considérant les fers titanés comme un mélange de deux oxydes isomorphes, le sesqui-oxyde de fer (Fe^2O^3), et le sesqui-oxyde de titane : Ti^2O^3. (M. H. Rose.)

Lorsqu'on cherche à séparer le sesqui-oxyde de titane des fers titanés, ce corps passe à l'état d'acide titanique, en ramenant au minimum une certaine quantité de sesqui-oxyde de fer.

PLOMB.

Équivalent : $Pb = 1294,50$.

Le plomb est un métal d'un gris bleuâtre, ordinairement terne, quand il a subi l'action de l'air, mais assez éclatant lorsqu'il est récemment coupé. Il est très mou : on sait qu'on peut ployer facilement les lames de plomb d'une grande épaisseur, et que ce métal est facilement rayé, même par l'ongle ; frotté sur le papier, il laisse des traces d'un gris métallique.

La densité du plomb pur est égale à 11,445 ; celle du plomb du commerce ne s'élève qu'à 11,352. La densité de ce métal, au lieu d'augmenter, semble diminuer légèrement par l'écrouissage ; toutefois, lorsqu'on le comprime fortement dans une bague d'acier, sa densité devient un peu plus considérable.

Le plomb occupe le sixième rang parmi les métaux pour la malléabilité, et le huitième seulement pour la ductilité. On peut le réduire en feuilles minces ; on obtient des fils de plomb extrêmement déliés qui sont très flexibles, mais qui ont peu de ténacité : un fil de plomb de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 9 kilogrammes.

Le plomb entre en fusion à 334° ; sous l'influence d'une température plus élevée, il se volatilise sensiblement, et répand des fumées très visibles. Il possède la propriété de dissoudre, par voie de fusion, une certaine quantité d'oxyde de plomb qui lui donne de la dureté. Cette solubilité de l'oxyde de plomb dans le métal peut expliquer les modifications qu'éprouve le plomb dans quelques unes de ses propriétés physiques, lorsqu'il a été longtemps tenu en fusion au contact de l'air. Pour rendre au plomb sa mollesse, il faut l'agiter pendant qu'il est fondu, avec un peu de charbon qui réduit l'oxyde de plomb.

Le plomb refroidi lentement cristallise en pyramides à quatre faces, ou en octaèdres réguliers.

Exposé à l'air humide, le plomb se recouvre d'une couche noire de sous-oxyde qui préserve le reste du métal de l'oxydation.

Le plomb abandonné dans de l'eau distillée, au contact de l'air, s'oxyde rapidement, et donne naissance à de l'hydrocarbonate de plomb blanc et cristallisé ; la présence d'un sel étranger, et surtout du sulfate de chaux, empêche cette oxydation : aussi le plomb ne s'oxyde-t-il que superficiellement dans l'eau ordinaire qui contient toujours des sels en dissolution.

Le plomb se conserve sans altération dans de l'eau parfaitement pure et entièrement privée d'air.

Dans les constructions, lorsque des feuilles de plomb se trouvent en contact avec des pièces de bois susceptibles d'être attaquées promptement par la pourriture, ces feuilles se détruisent en peu de temps sous l'influence simultanée de l'acide acétique provenant de la décomposition du bois, de l'eau et de l'acide carbonique de l'air. Des expériences directes ont prouvé que le plomb exposé au contact ou même à une petite distance de la sciure de bois humectée se transforme en un mélange d'acétate et de carbonate de plomb; le zinc n'éprouve, dans ce cas, qu'une oxydation superficielle. (Ebelmen.)

L'acide sulfurique étendu et l'acide chlorhydrique n'attaquent le plomb que très difficilement; l'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide de la chaleur en formant de l'acide sulfureux et du sulfate de plomb. Le meilleur dissolvant du plomb est l'acide azotique.

COMBINAISONS DU PLOMB AVEC L'OXYGÈNE.

Le plomb s'unit à l'oxygène en trois proportions, et produit les oxydes suivants :

Sous-oxyde de plomb. . . . . Pb^2O ;
Protoxyde de plomb . . . . PbO ;
Oxyde puce de plomb, ou acide plombique. . . . . PbO^2.

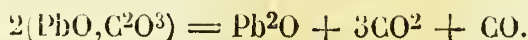
Le protoxyde de plomb et l'acide plombique peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions, et former des composés que l'on nomme *miniums*.

SOUS-OXYDE DE PLOMB. Pb^2O.

Cet oxyde a été découvert par Dulong, qui l'a obtenu en chauffant modérément l'oxalate de plomb ; son existence a été mise hors de doute par des expériences récentes de MM. Boussingault et Pelouze.

Le sous-oxyde de plomb est le corps noir qui se produit à la surface du plomb exposé à l'air humide. On l'obtient à l'état de pureté en chauffant l'oxalate de plomb à 300° jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de gaz.

L'oxalate de plomb, qui a pour formule PbO,C^2O^3, se décompose de cette manière :



$$2(PbO,C^2O^3) = Pb^2O + 3CO^2 + CO.$$

On démontre que le sous-oxyde de plomb ne peut être considéré comme un mélange de plomb et de protoxyde de plomb, en le broyant avec du mercure qui ne forme pas d'amalgame, et en le traitant par une dissolution de sucre qui ne dissout pas de traces de protoxyde de plomb.

Les acides ou les alcalis étendus le décomposent en plomb métallique et en protoxyde de plomb qui entre en dissolution. Vers 400°, il se dédouble de la même manière, en plomb et en protoxyde de plomb.

Chauffé au contact de l'air, il brûle comme de l'amadou, et se transforme en protoxyde de plomb.

PROTOXYDE DE PLOMB. PbO.

Pb	1294,50	92,83
O	100,00	7,17
	1394,50	100,00

L'oxyde de plomb préparé par voie sèche, et qui n'a pas éprouvé de fusion, porte le nom de *massicot ;* lorsqu'il a été fondu, on le nomme *litharge.*

Propriétés.

Le protoxyde de plomb est solide ; sa couleur varie du jaune-citron au jaune rouge ; il entre en fusion un peu au-dessous du rouge, et cristallise par le refroidissement en lames micacées.

Lorsqu'on fait fondre de la litharge dans un creuset de terre, elle agit sur la silice du creuset, et forme un silicate de plomb fusible ; aussi le creuset est-il rapidement percé.

Le protoxyde de plomb est sensiblement soluble dans l'eau pure, à laquelle il communique une réaction alcaline ; cette dissolution contient environ 1/7000e d'oxyde de plomb. Cet oxyde ne se dissout pas dans une eau qui renferme un sel en dissolution. L'oxyde de plomb se combine avec tous les acides, et peut même attirer l'acide carbonique de l'air ; on le considère comme une base énergique qui, par ses propriétés chimiques, se rapproche beaucoup des terres alcalines.

Le protoxyde de plomb est facilement réduit par le charbon et par l'hydrogène. Chauffé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène, et se transforme vers 300° en plombate de protoxyde de plomb ou *minium.*

La litharge fondue au contact de l'air dissout une quantité d'oxygène qui peut s'élever jusqu'à 50 centimètres cubes par kilogramme ; ce gaz se dégage quand la litharge se refroidit : l'oxyde de plomb partage cette propriété curieuse avec l'argent, qui peut aussi dissoudre de l'oxygène, quand il est en fusion. (M. Leblanc.)

L'oxyde de plomb joue le rôle d'acide avec les bases énergiques ; il se combine par voie sèche et par voie humide avec les alcalis et les terres, et forme des sels que l'on nomme *plombites.*

Les plombites de potasse et de soude sont solubles dans l'eau. Le plombite de chaux peut cristalliser ; on l'obtient en faisant bouillir de l'oxyde de plomb avec un lait de chaux. Ce dernier plombite est em-

ployé quelquefois pour teindre les cheveux en noir ; dans ce cas, le plomb du plombite de chaux réagit sur le soufre contenu dans la substance organique qui constitue les cheveux, et forme du sulfure de plomb qui est noir.

Préparation.

Le protoxyde de plomb anhydre peut être obtenu dans des circonstances très différentes.

On le prépare souvent en chauffant le plomb à l'air, ou en soumettant à la calcination le carbonate ou l'azotate de plomb ; si la température est assez élevée, l'oxyde entre en fusion et cristallise par le refroidissement.

On obtient un oxyde de plomb parfaitement blanc et cristallisé, en dissolvant de l'oxyde de plomb dans de la soude caustique, et en laissant évaporer lentement la dissolution. (M. Houton-Labillardière.)

On a préparé le même oxyde cristallisé en octaèdres incolores, en versant un grand excès d'ammoniaque dans de l'acétate de plomb, et en abandonnant la liqueur à elle-même pendant quelques jours. (M. Payen.)

Les cristaux d'oxyde de plomb obtenus par ces méthodes, ou par la fusion de l'oxyde, n'appartiennent pas au système régulier, quoiqu'ils s'en rapprochent beaucoup ; ils dérivent d'un octaèdre à base rhombe. (M. Mitscherlich.)

Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate d'oxyde de plomb avec une quantité de potasse insuffisante pour le dissoudre, on le transforme en un oxyde de plomb anhydre et cristallin, d'un jaune brun.

Cet oxyde, chauffé au rouge naissant, change de teinte et se transforme en un oxyde d'un très beau jaune-serin.

On a décrit un protoxyde de plomb dont la couleur est d'un très beau rose (M. Mitscherlich). Cet oxyde prend constamment naissance, lorsqu'on sature d'oxyde de plomb une dissolution chaude de soude caustique marquant 45° : l'oxyde se dépose par le refroidissement en cristaux roses à peu près cubiques ; ces cristaux, chauffés au rouge sombre, deviennent jaunes par le refroidissement, sans changer de forme cristalline. (M. Calvert.)

On voit donc que l'oxyde de plomb présente des teintes très différentes, selon son mode de préparation : il peut être blanc, jaune-serin, jaune rouge, jaune brun ou rose ; ces oxydes sont tous ramenés au même état par la pulvérisation, et donnent une poudre rougeâtre qui présente la couleur de la litharge. La litharge rouge du commerce ne doit pas sa coloration à la présence du minium : quand on la fond et qu'on la refroidit brusquement, elle reste jaune ; tandis qu'elle prend une teinte rouge, lorsqu'on la laisse refroidir lentement. (M. Leblanc.)

L'oxyde de plomb se combine avec l'eau et forme un hydrate blanc que l'on obtient en précipitant un sel de plomb par la potasse ou la

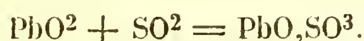
soude. Cet hydrate est facilement décomposé par la chaleur, et transformé en protoxyde anhydre; il se dissout plus facilement dans les alcalis que le protoxyde anhydre.

ACIDE PLOMBIQUE. PbO^2.

Pb	1294,50	86,62
O^2	200,00	13,38
	1494,50	100,00

L'acide plombique, qu'on appelle aussi quelquefois *oxyde puce*, *peroxyde de plomb*, a été découvert par Proust; il est brun, presque noir, insoluble dans l'eau, décomposable au-dessous du rouge obscur, et transformé d'abord en minium, puis en litharge ou protoxyde de plomb fondu. On doit le considérer comme un oxydant énergique; mis en contact avec l'ammoniaque, il l'absorbe, et se réduit partiellement en produisant de l'eau et de l'azotate d'ammoniaque. Un grand nombre de matières organiques le décomposent en présence de l'eau, et subissent ainsi une combustion incomplète.

L'acide plombique mêlé avec le sixième de son poids de soufre forme une poudre qui s'enflamme par le frottement. Il absorbe le gaz acide sulfureux en produisant une élévation de température qui peut aller jusqu'à l'incandescence, et donne du sulfate de plomb :



$$PbO^2 + SO^2 = PbO,SO^3.$$

Cette propriété est souvent utilisée dans les analyses chimiques pour séparer l'acide sulfureux des autres gaz et même pour le doser. L'acide plombique, agité avec de l'eau chargée d'acide sulfureux, produit également du sulfate de plomb.

Préparation.

Pour préparer l'acide plombique, on réduit en poudre fine le minium, qui est un plombate de protoxyde de plomb; on le mêle dans une capsule de porcelaine ou dans un matras de verre, avec de l'acide azotique en excès étendu de deux à trois fois son poids d'eau; on porte le mélange à l'ébullition en l'agitant sans cesse : le protoxyde de plomb contenu dans le minium forme avec l'acide azotique de l'azotate de plomb qui se dissout, tandis que l'acide plombique se sépare sous la forme d'une poudre brune insoluble. On lave ce précipité jusqu'à ce qu'il ne cède plus rien à l'eau, et on le dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 100°. Ce procédé est celui que l'on suit en général pour préparer l'acide plombique.

On peut encore obtenir l'acide plombique en chauffant légèrement

4 parties de protoxyde de plomb avec 1 partie de chlorate de potasse; le résidu doit être lavé à l'eau bouillante. (M. Levol.)

L'oxyde de plomb ou l'acétate de plomb, soumis en présence de l'eau à l'action d'un excès de chlore ou d'acide hypochloreux, donnent de l'acide plombique qui a souvent l'aspect cristallin.

On obtient l'acide plombique sous la forme d'une poudre noire, brillante, en décomposant un sel de plomb par une pile faible.

En chauffant dans un creuset de platine de la potasse et un verre plombeux (cristal), il se sépare du plomb métallique qui s'allie au platine, tandis que la masse traitée par l'eau laisse déposer de petits grains cristallins d'acide plombique. (M. Chevreul.)

PLOMBATE DE POTASSE. $KO,PbO^2,3HO$.

KO	588,93	24,32
PbO^2	1494,50	61,74
3HO	337,50	13,94
	2420,93	100,00

On a considéré pendant longtemps l'oxyde puce de plomb comme un oxyde indifférent, qui ne pouvait se combiner ni avec les acides ni avec les bases.

Il a été démontré récemment que l'oxyde puce de plomb forme avec différentes bases, et principalement avec la potasse, des sels parfaitement définis et cristallisables, et que cet oxyde se comporte par conséquent comme un véritable acide métallique; c'est alors que le nom d'oxyde puce de plomb a été remplacé par celui d'acide plombique. (Fremy.)

Le plombate de potasse a pour formule : $KO,PbO^2,3HO$; il cristallise en beaux cubes incolores; il est soluble sans décomposition dans une liqueur alcaline bouillante, mais l'eau pure le décompose d'abord en sel acide qui est coloré en brun, et ensuite en acide plombique qui se précipite.

Préparation.

La préparation du plombate de potasse exige certaines précautions qui rendent cette opération assez délicate. On doit se procurer d'abord de l'acide plombique entièrement débarrassé de protoxyde de plomb, et que l'on a fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'acide azotique concentré ; on met l'acide plombique dans un creuset d'argent, et l'on y verse une dissolution concentrée de potasse à l'alcool. On chauffe le mélange, et l'on en prend de temps en temps une petite quantité que l'on fait dissoudre dans quelques gouttes d'eau, et que l'on décompose par l'acide azotique. Il arrive un moment où la liqueur essayée laisse

déposer, sous l'influence de l'acide azotique, une quantité considérable d'acide plombique : le sel est alors formé. On enlève le creuset du feu ; on y verse quelques grammes d'eau, afin de dissoudre le plombate de potasse qui s'est déposé en petits cristaux blancs au fond du creuset, et l'on décante rapidement la liqueur, lorsqu'elle est encore très chaude. Le plombate se dépose en cristaux assez volumineux, si le refroidissement est lent ; l'eau mère ne retient plus de traces d'acide plombique, parce que le plombate de potasse est insoluble dans une dissolution alcaline froide.

Dans cette préparation, on doit donc opérer avec de l'acide plombique pur, amener lentement la dissolution de potasse à un degré de concentration convenable, et surtout reprendre la masse contenue dans le creuset par une quantité d'eau qui puisse dissoudre le sel et qui soit insuffisante pour le décomposer.

La liqueur alcaline qui tient en dissolution le plombate de potasse présente souvent une couleur verte très prononcée : cette coloration est due au manganate de potasse. Il n'est pas rare, en effet, de trouver du manganèse dans le minium qui sert à préparer l'acide plombique.

L'acide plombique se combine aussi avec la soude, et produit un sel à peine soluble.

Les autres plombates sont insolubles dans l'eau.

PLOMBATES DE PROTOXYDE DE PLOMB (MINIUMS).

Pb^3	3883,50	90,67
O^4	400,00	19,33
	4283,50	100,00

L'acide plombique et le protoxyde de plomb se combinent en plusieurs proportions, et forment des composés d'un très beau rouge que l'on désigne sous le nom de *miniums*.

Nous donnerons ici la composition de quelques miniums :

1° Minium obtenu, soit par l'action directe de l'oxygène sur le massicot, soit par la purification du minium du commerce à l'aide de l'acétate neutre de plomb et de la potasse qui dissolvent l'excès de protoxyde de plomb : $(PbO)^2,PbO^2$. C'est cette formule qui représente la composition ordinaire du minium. (M. Dumas.)

2° Minium analysé par Berzelius : PbO^2,PbO.

3° Minium analysé par M. Longchamp : $PbO^2,5PbO$.

4° Minium cristallisé trouvé dans un four à réverbère, et analysé par M. Houton-Labillardière : $PbO^2,3PbO$. D'autres échantillons de minium, analysés par M. Mulder, ont présenté la même composition

Le minium présente tous les caractères d'un plombate d'oxyde de plomb. Il est décomposé par les acides, qui dissolvent le protoxyde de plomb et précipitent l'acide plombique.

Le minium contient souvent de l'acide carbonique. (M. Mulder.)

Préparation.

Pour préparer le minium, on calcine le plomb dans un four à réverbère jusqu'à ce qu'il soit entièrement transformé en oxyde jaune ; on évite de faire entrer l'oxyde en fusion.

Le produit de cette calcination est broyé entre deux meules, et soumis à l'action d'un courant d'eau qui entraîne l'oxyde de plomb dans des caisses, où il se dépose par le repos : c'est ainsi que se prépare l'oxyde de plomb qui porte le nom de *massicot*.

Comme le plomb employé à la préparation du massicot n'est pas pur et que les métaux qu'il contient sont différemment oxydables, la pureté du massicot varie pendant le cours de l'opération : aussi a-t-on soin de fractionner les produits, et l'on obtient ainsi différentes espèces de minium.

Le minium qui se produit en premier lieu contient tous les oxydes dont les métaux sont plus oxydables que le plomb. Les miniums intermédiaires contiennent peu de métaux étrangers et seulement des traces d'argent. Le cuivre et l'argent se trouvent en quantités très notables dans les derniers miniums ; aussi les fabricants de cristal donnent toujours la préférence aux miniums intermédiaires, qui donnent des produits sensiblement incolores.

Le massicot destiné à la préparation du minium est introduit dans des caisses de tôle qui en contiennent environ 25 kilogrammes, et porté, dans un four à réverbère, à une température qui ne doit pas dépasser 300°. Une chaleur plus forte décomposerait le minium. Un seul feu ne suffit pas pour transformer le massicot en minium : on le soumet à un deuxième et souvent à un troisième feu.

On doit employer, dans la préparation du minium, du plomb aussi pur que possible ; il paraît démontré, cependant, que certaines espèces de plomb contenant du manganèse conviennent parfaitement à cette fabrication : aussi n'est-il pas rare de trouver dans le minium une certaine quantité de manganèse à l'état de permanganate de plomb.

On prépare un minium très estimé qui porte le nom de *mine orange*, en calcinant à l'air le carbonate de plomb.

Le procédé suivant permet d'obtenir dans les laboratoires le minium sous la forme d'une poudre cristalline d'un beau rouge orangé. On chauffe dans un creuset de terre un mélange de 4 parties de litharge en poudre fine et de 1 partie de chlorate de potasse. L'oxyde se change d'abord en acide plombique, et si l'on voulait obtenir cet acide, il fau-

drait arrêter l'opération et laver le résidu avec de l'eau ; mais en continuant à chauffer le mélange et en élevant sa température jusqu'au rouge sombre, il dégage de l'oxygène, s'épaissit, et le plomb qu'il contient se trouve entièrement changé en minium. Lorsqu'on remarque sur les bords du creuset des signes de décomposition du minium, on arrête l'opération, et il ne reste plus qu'à faire bouillir la masse avec une dissolution de potasse caustique, pour enlever le protoxyde qui a pu se former ; des lavages à l'eau distillée laissent du minium très pur.

(M. Levol.)

On obtient le minium hydraté par double décomposition en traitant une dissolution de protoxyde de plomb dans la potasse (plombite de potasse) par du plombate de potasse qui se trouve également en dissolution dans une liqueur alcaline : il se forme un précipité jaune qui est du minium hydraté ; ce corps se transforme par une légère dessiccation en un minium anhydre d'un très beau rouge. (Fremy).

Usages.

Le minium est employé, à cause de sa belle couleur, pour colorer les papiers de tenture, la cire à cacheter, etc. ; il sert surtout à la fabrication du cristal. Pour cette dernière application, on lui donne la préférence sur la litharge, parce qu'il ne contient ni argent ni oxyde de cuivre qui colorent toujours le cristal, ni plomb métallique qui, en réagissant sur des traces de carbonate de potasse existant dans le cristal, produirait des bulles d'oxyde de carbone qui resteraient dans la masse vitreuse et rendraient son affinage presque impossible. En outre, l'excès d'oxygène que perd le minium en formant des silicates de plomb sert à brûler les matières organiques contenues dans la potasse.

Le minium du commerce est souvent mélangé avec des matières terreuses, de la brique pilée, du colcothar, etc. On peut reconnaître cette fraude en faisant bouillir pendant quelques instants le minium avec de l'eau sucrée à laquelle on a ajouté une petite quantité d'acide azotique : le minium se dissout entièrement lorsqu'il est pur ; s'il est impur, les matières étrangères forment un résidu dont il est facile d'apprécier le poids. (MM. Fordos et Gélis.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PLOMB.

Le protoxyde de plomb est le seul oxyde de ce métal qui s'unisse aux acides pour former des sels.

Les sels de plomb sont incolores lorsque l'acide qui entre dans leur composition n'est pas coloré ; leur saveur est sucrée et styptique. Les sels neutres de plomb rougissent le papier de tournesol.

Les sels de plomb sont vénéneux à faible dose. Leur contact prolongé avec les organes produit des douleurs d'entrailles, accompagnées de paralysie, que l'on connaît sous le nom de *coliques de plomb*. Les peintres, les ouvriers qui travaillent à la fabrication de la céruse et du minium, ceux qui manient le plomb sous une forme quelconque, sont sujets à cette maladie.

Il ne paraît pas que les secours de la médecine soient toujours efficaces pour guérir la colique de plomb ; toutefois on a recommandé l'emploi des limonades à l'acide sulfurique ou l'usage des sulfates solubles, de l'iodure de potassium et des sulfures alcalins. Ces différents corps tendent à précipiter le sel de plomb et à paralyser son action sur l'économie animale.

Les sels de plomb forment avec les réactifs les précipités suivants :

Potasse et soude. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde de plomb, soluble dans un excès de réactif, surtout sous l'influence de la chaleur.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif : ce précipité est ordinairement un sel basique, qui souvent ne se forme qu'avec lenteur.

Carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc de carbonate de plomb, insoluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Tannin. — Précipité d'un jaune sale.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir, insoluble dans un excès d'hydrogène sulfuré.

Lorsque les sels de plomb sont dissous dans une grande quantité d'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré y produit un précipité rouge qui paraît être un polysulfure de plomb ou une combinaison de sulfure et de chlorure de plomb.

Acide sulfurique et sulfates solubles. — Précipité blanc de sulfate de plomb, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, dans le tartrate d'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique ; très peu soluble dans les acides sulfurique et azotique étendus ; noircissant par l'acide sulfhydrique. Ce dernier caractère permet de distinguer immédiatement le sulfate de plomb du sulfate de baryte.

Acide chlorhydrique. — Précipité blanc de chlorure de plomb ne se formant que dans les dissolutions concentrées et se dissolvant dans une grande quantité d'eau ; le chlorure de plomb est soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et se dépose en écailles satinées par le refroidissement.

Iodure de potassium. — Précipité jaune d'iodure de plomb, se dissolvant dans un grand excès de réactif.

Chromate de potasse. — Précipité jaune de chromate de plomb neutre, devenant rougeâtre sous l'influence d'un excès d'ammoniaque ou de potasse, en se transformant en chromate basique.

La présence des matières organiques n'empêche pas les sels de plomb d'être précipités par les sulfates ou par l'acide sulfhydrique.

Le fer, le zinc, l'étain, précipitent le plomb de ses dissolutions sous forme de lamelles brillantes. Si l'on plonge, dans un flacon qui contient une dissolution de 1 partie d'acétate neutre de plomb dans 30 parties d'eau, un morceau de zinc qui supporte plusieurs fils de laiton ou de cuivre roulés en spirale, on voit bientôt les fils métalliques se recouvrir de végétations cristallines de plomb : cette cristallisation est appelée depuis longtemps *arbre de Saturne.* Pour obtenir un bel arbre de Saturne, on doit ajouter dans la liqueur une certaine quantité d'acide acétique, afin d'empêcher la précipitation d'un sous-sel insoluble, ou celle du carbonate de plomb qui se produirait par l'action de l'acide carbonique de l'air sur le sel de plomb devenu basique.

Dans les analyses, le plomb est ordinairement précipité à l'état de sulfate. Quelquefois cependant on dose ce métal dans les alliages en le précipitant par un carbonate et calcinant ce sel qui laisse un résidu d'oxyde de plomb pur.

CHLORURE DE PLOMB. PbCl.

Pb.	1294,50	74,49
Cl.	443,20	25,51
	1737,70	100,00

Le chlorure de plomb est blanc, à peine soluble dans l'eau ; il exige environ 33 fois son poids d'eau bouillante pour se dissoudre ; il est encore moins soluble dans l'eau froide : 1 partie de chlorure de plomb se dissout dans 135 parties d'eau froide.

Ce corps cristallise en prismes aciculaires hexaédriques ou en écailles micacées. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et bouillant ; il est insoluble dans l'alcool.

Le chlorure de plomb entre en fusion au-dessous du rouge, et se prend par le refroidissement en une masse grise, transparente, flexible, pouvant se couper au couteau, à laquelle les anciens chimistes avaient donné le nom de *plomb corné.* Il se volatilise à la chaleur rouge, et répand des vapeurs blanches abondantes.

Les alcalis et les carbonates alcalins le font d'abord passer à l'état d'oxychlorure, et le décomposent ensuite complétement.

Le chlorure de plomb absorbe le chlore en présence de l'eau et des chlorures alcalins ; on obtient ainsi une liqueur jaune qui donne avec les alcalis un précipité d'acide plombique et qui paraît contenir en dissolution un perchlorure de plomb $PbCl^2$. (MM. Sobrero et Selmi.)

Préparation.

On peut obtenir le chlorure de plomb en dissolvant le plomb ou mieux l'oxyde de plomb dans l'acide chlorhydrique bouillant ; il se forme aussi directement par l'action du chlore sur le plomb chauffé au rouge.

Le chlorure de plomb peut être préparé par double décomposition, en versant du sel marin dans une dissolution concentrée d'un sel de plomb.

On obtient le chlorure de plomb cristallisé en le faisant dissoudre à chaud dans l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, et en laissant refroidir lentement la liqueur.

OXYCHLORURES DE PLOMB.

L'oxychlorure de plomb, qui a pour formule PbCl,7PbO, est connu sous les noms de *jaune minéral*, *jaune de Paris*, *jaune de Vérone*, *jaune de Turner*, *jaune de Kassler*.

Ce composé possède une belle couleur d'un jaune d'or. Il est très fusible, et passe au travers des creusets, quand il est fondu. Il peut cristalliser par le refroidissement en octaèdres volumineux.

On l'obtient par les méthodes suivantes :

1° En fondant 1 partie de chlorure de plomb avec 6 ou 8 parties de litharge ou de massicot.

2° En fondant au rouge vif un mélange de 10 parties de litharge et 7 parties de sel ammoniac, ou de 4 parties de minium et 1 partie de sel ammoniac.

3° En décomposant le sel marin par la litharge en présence de l'eau ; la litharge, délayée en consistance de bouillie avec le quart de son poids de sel marin, se transforme en un hydrate d'oxychlorure de plomb qui est blanc, et devient d'un très beau jaune par la calcination.

Il existe dans la nature deux oxychlorures de plomb : PbO,PbCl et $(PbO)^2$,PbCl.

Lorsqu'on mêle des sous-sels de plomb avec des chlorures métalliques, on obtient un oxychlorure qui a pour formule $(PbO)^5$,PbCl.

Le chlorure et l'oxyde de plomb paraissent s'unir en toutes proportions par la voie sèche.

CHLOROSULFURE DE PLOMB.

On obtient une combinaison jaune rougeâtre de chlorure et de sulfure de plomb, quand on fait digérer du sulfure de plomb récemment préci-

pité avec une dissolution de chlorure de plomb, ou quand on précipite, par une petite quantité d'acide sulfhydrique, une dissolution étendue et acide de chlorure de plomb. Ce précipité présente souvent une teinte d'un rouge vif qui paraît due à la formation d'un persulfure de plomb très peu stable; cette coloration se manifeste surtout lorsque la dissolution de plomb contient un corps oxydant, comme l'acide azotique, qui décompose l'acide sulfhydrique en mettant du soufre en liberté. La dissolution du chlorure de plomb dans l'acide chlorhydrique concentré n'est pas précipitée par l'acide sulfhydrique; quand on la sature de ce gaz et qu'on la verse dans une grande quantité d'eau, on voit se former un précipité rouge qui devient noir au bout de quelques instants.

BROMURE DE PLOMB. PbBr.

Ce composé ressemble au chlorure de plomb. Il est presque insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement en petites aiguilles blanches.

Le bromure de plomb, soumis à l'action de la chaleur, se fond en un liquide rouge qui devient jaune-citron en se solidifiant. Il se combine avec l'oxyde de plomb, et forme ainsi un composé PbBr,PbO, qui est blanc à l'état hydraté, et jaune à l'état anhydre.

Le bromure de plomb s'obtient par double décomposition, en versant du bromure de potassium dans un sel de plomb soluble.

IODURE DE PLOMB. PbI.

Pb.	1294,50	44,94
I.	1586,00	55,06
	2880,50	100,00

On prépare ce corps par double décomposition, en précipitant un sel de plomb par l'iodure de potassium. Il est d'un beau jaune-citron ; à peine soluble dans l'eau froide, il se dissout sensiblement dans l'eau bouillante qui le laisse déposer par le refroidissement en belles écailles hexagonales d'un jaune d'or.

On connaît plusieurs combinaisons d'iodure et d'oxyde de plomb. L'iodure de plomb s'unit aussi au chlorure et au carbonate de plomb, et forme les composés PbI,2PbCl ; PbI,(PbO,CO^2). (M. Poggiale.)

L'acide iodhydrique étendu dissout l'iodure de plomb à l'aide de la chaleur et laisse déposer des aiguilles blanches dont la composition est représentée par PbI,HI.

L'iodure de plomb se combine avec plusieurs iodures, et principalement avec les iodures alcalins, pour former des iodures doubles : la potasse caustique le dissout en le décomposant.

L'iodure de sodium et de plomb a pour formule NaI,2PbI.

L'iodure de plomb forme, avec le sel ammoniac, une combinaison incolore représentée par $(AzH^3,HCl),PbCl,2HO$; elle est décomposée par l'eau qui dissout le sel ammoniac et laisse l'iodure de plomb.

L'iodure de plomb produit, avec le chlorhydrate d'ammoniaque, un autre sel double cristallisé en longues aiguilles jaunes, qu'on obtient en abandonnant à un refroidissement lent une dissolution bouillante d'acétate de plomb, d'iodure de potassium et de sel ammoniac. Ce composé a pour formule : $(PbI)^2,(AzH^3,HCl)^3$. (M. Vœlckel.)

IODURE DE PLOMB BLEU.

Ce composé a été décrit par M. Berthemot. On l'obtient en précipitant une dissolution d'acétate de plomb tribasique par un mélange de bi-iodure de potassium et de carbonate de potasse contenant 1 équivalent de bi-iodure pour 4 équivalents de carbonate de potasse. Cette combinaison bleue a pour formule : $PbI,(PbO,I),(PbO,CO^2)^4$. (M. Filhol.)

On obtient encore des combinaisons bleues contenant de l'iode et du plomb :

1° En arrosant de l'hydrate d'oxyde de plomb avec une dissolution alcoolique d'iode, en ajoutant au mélange quelques gouttes d'acétate de plomb, et en le chauffant à une douce chaleur jusqu'à ce que le composé soit devenu bleu.

2° En broyant de l'oxyde de plomb, préparé par voie humide, avec le quart de son poids d'iode, et en faisant bouillir le mélange pour volatiliser l'excès d'iode : il se forme d'abord un précipité rouge qui devient bleu par une ébullition prolongée.

FLUORURE DE PLOMB. PbFl.

Ce corps est blanc, amorphe, presque insoluble dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique ; il se dissout dans les acides azotique et chlorhydrique. On l'obtient en précipitant l'acétate de plomb par l'acide fluorhydrique ou par un fluorure soluble. Le fluorure de plomb s'unit par voie de fusion avec les fluorures de sodium et de baryum.

Une étude récente du fluorure de plomb a permis de constater dans ce sel quelques propriétés nouvelles. (Fremy.)

Le fluorure de plomb, qui est amorphe au moment de sa précipitation, éprouve au bout d'un certain temps une modification moléculaire et devient alors cristallin. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on doit le préparer en faisant agir directement de l'acide fluorhydrique en excès sur de l'oxyde de plomb hydraté ; quand on le produit par double décomposition, il retient toujours une certaine quantité du sel qui a été employé pour le préparer.

Le fluorure de plomb est décomposé, sous l'influence d'une tempéra-

ture rouge par l'oxygène, l'hydrogène, le chlore et la vapeur de soufre.

On obtient un oxyfluorure de plomb en fondant du fluorure de plomb avec de l'oxyde de plomb, ou en traitant le fluorure de plomb par l'ammoniaque caustique. Ce composé est beaucoup plus soluble que le fluorure de plomb; sa dissolution a une saveur astringente ; elle absorbe l'acide carbonique de l'air et laisse déposer un précipité de carbonate de plomb.

CYANURE DE PLOMB. PbCy.

Le cyanure de plomb est un précipité blanc, amorphe, qu'on obtient en traitant un sel de plomb par le cyanure de potassium. Il ne se combine pas avec les cyanures alcalins et terreux ; mais il forme des cyanures doubles PbCy,MCy avec la plupart des autres métaux (fer, nickel, cobalt, zinc, or, etc.).

SULFURE DE PLOMB. PbS.

Pb	1294,50	86,62
S	200,00	13,38
	1494,50	100,00

Le sulfure de plomb, appelé ordinairement *galène*, est le minerai de plomb le plus commun et presque le seul que l'on exploite pour en retirer le métal.

La galène est d'un gris bleuâtre métallique, très éclatant ; elle est fragile. Ses formes cristallines dérivent du cube. Sa densité est égale à 7,585 ; elle est moins fusible que le plomb ; on ne peut la maintenir en fusion dans les creusets parce qu'elle les traverse. La galène se décompose en partie par la chaleur : une portion se réduit en vapeur, et il reste du sous-sulfure de plomb; elle se volatilise plus facilement dans un courant de gaz.

L'hydrogène lui enlève son soufre sous l'influence de la chaleur ; la vapeur d'eau la décompose en formant de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré, et laisse du plomb métallique.

Le grillage transforme la galène en un mélange d'oxyde et de sulfate de plomb ; il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide azotique attaque facilement la galène, et la change en sulfate de plomb. Les autres acides n'exercent pas d'action sensible sur elle ; l'acide chlorhydrique la transforme cependant à la longue en chlorure de plomb. L'acide sulfurique concentré et bouillant produit, avec la galène, du sulfate de plomb et de l'acide sulfureux.

Plusieurs métaux, tels que le fer, le cuivre, le zinc, l'étain, décomposent la galène sous l'influence de la chaleur ; le fer en sépare le plomb à l'état de pureté.

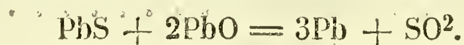
Le plomb chauffé avec la galène forme des sous-sulfures qui constituent en grande partie les *mattes plombeuses* des usines. Ces sous-sulfures peuvent être représentés par les formules Pb^4S et Pb^2S.

Les alcalis et les terres alcalines décomposent par voie sèche le sulfure de plomb, en éliminent du plomb pur, et forment une scorie de couleur grise qui contient du sulfate de plomb et un composé de sulfure de plomb et de sulfure alcalin.

Le nitre, fondu en proportion convenable avec le sulfure de plomb, le décompose et donne du plomb métallique, qui provient de la réaction du sulfate de plomb, qui se forme d'abord, sur le sulfure non décomposé.

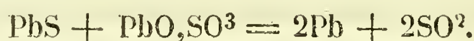
Plusieurs oxydes réagissent sur la galène par la voie sèche, et en séparent du plomb; ces oxydes se trouvent ramenés à l'état métallique ou bien au minimum d'oxydation : tels sont les oxydes de fer, de manganèse, de cuivre.

La litharge décompose facilement le sulfure de plomb, sous l'influence de la chaleur, et produit de l'acide sulfureux et du plomb métallique :



$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2.$$

En chauffant au rouge un mélange de galène et de sulfate de plomb, on obtient aussi de l'acide sulfureux et du plomb métallique :



$$PbS + PbO,SO^3 = 2Pb + 2SO^2.$$

Ces deux dernières réactions servent de base à la métallurgie du plomb.

Préparation.

On obtient artificiellement le sulfure de plomb en faisant agir 1 partie de soufre sur 3 parties de plomb en grenailles ; ces deux corps se combinent avec une vive ignition. Le sulfure de plomb prend encore naissance lorsqu'on traite un sel de plomb par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble.

État naturel.

La galène se trouve en filons, et quelquefois en amas dans les terrains primitifs. Elle apparaît ordinairement sous ce mode de gisement dans les terrains intermédiaires ou dans les premières couches des dépôts secondaires.

On distingue surtout deux variétés de galène : le sulfure lamellaire à grandes et à petites facettes et le sulfure compacte.

La galène à petites facettes est souvent plus riche en argent que celle dont les cristaux sont volumineux.

Usages.

Le sulfure de plomb est surtout employé pour extraire le plomb métallique. Les potiers de terre s'en servent sous le nom d'*alquifoux*, pour vernir leurs poteries.

ESSAI D'UNE GALÈNE.

On détermine la proportion de plomb que contient une galène par la voie sèche ou par la voie humide.

Pour analyser une galène par voie sèche, on la calcine à une température modérée avec du flux noir et du fer. On prend en général 1 partie de galène, 2 parties de flux noir et 25 ou 30 pour 100 de fer (clous de Paris). La galène est réduite facilement, et donne un culot de plomb métallique.

Cet essai se fait avec plus de facilité en fondant le mélange de flux noir et de galène dans un creuset de fonte ou de fer.

L'analyse des minerais de plomb par la voie sèche n'est pas très exacte ; il reste en général un peu de plomb ou d'oxyde de plomb dans les scories, et il s'en perd aussi par volatilisation. Toutefois ce mode d'essai satisfait aux besoins de l'industrie.

Il est souvent important de déterminer la quantité d'argent que contient une galène ; on peut faire cet essai de deux manières différentes :

1° En scorifiant la galène avec de la litharge et en coupellant ensuite le plomb obtenu : ce procédé est très exact.

2° En coupellant directement la galène.

La coupellation directe de la galène ne peut être exécutée que lorsque le sulfure de plomb ne renferme au plus que 2 ou 3 centièmes de matières étrangères. On commence par pulvériser avec soin la galène ; on l'enveloppe dans une feuille de plomb pauvre. On prend 2 parties de plomb contre 1 partie de galène ; on porte la masse dans la coupelle lorsqu'elle est chaude : l'air doit être donné avec précaution. Ce procédé présente toujours une perte, en argent, égale au vingtième du poids du bouton obtenu. (M. Berthier.)

PERSULFURE DE PLOMB.

Lorsqu'on verse une dissolution de persulfure de potassium dans un sel de plomb, il se produit un précipité rouge brun que l'on considère généralement comme un persulfure de plomb. Ce composé est très peu stable ; il se décompose spontanément en protosulfure noir et en soufre.

PHOSPHURE DE PLOMB.

Le plomb a peu d'affinité pour le phosphore. Quand on distille dans une cornue de grès un mélange de charbon et de phosphate de plomb, ce sel est décomposé ; il se dégage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, et, au lieu de phosphure de plomb, il reste dans la cornue du

plomb ne contenant que des traces de phosphore : cette réaction est utilisée en Allemagne pour préparer le phosphore au moyen du phosphate de plomb.

Le phosphore paraît se combiner avec le plomb dans quelques circonstances. Quand on mêle à un sel de plomb du phosphore dissous dans l'éther ou qu'on y fait passer un courant d'hydrogène phosphoré, il se forme un précipité noir de phosphure de plomb.

ARSÉNIURE DE PLOMB.

Le plomb s'unit directement par voie sèche à l'arsenic, et peut en retenir les 20 centièmes environ de son poids. L'acide arsénieux, chauffé avec le plomb, produit de l'arséniure et de l'arséniate de plomb. Cet arséniure est cassant et d'une texture lamelleuse.

L'addition d'une très petite quantité d'arsenic au plomb donne à ce métal la propriété de former aisément des gouttelettes arrondies quand il est fondu ; aussi introduit-on dans le plomb de chasse 1 ou 2 millièmes d'arsenic.

AZOTATE DE PLOMB. PbO,AzO^5.

PbO	1394,50	67,38
AzO^5	675,00	32,62
	2069,50	100,00

On obtient l'azotate de plomb neutre en dissolvant dans l'acide azotique le plomb métallique, l'oxyde ou le carbonate de plomb.

L'azotate de plomb cristallise en octaèdres réguliers qui sont tantôt opaques, tantôt transparents et toujours anhydres ; il est insoluble dans l'alcool, et se dissout dans 7 parties d'eau froide ; il est plus soluble dans l'eau bouillante. Ses cristaux décrépitent quand on les jette sur des charbons ardents et en activent la combustion.

L'azotate de plomb est décomposé par la chaleur, dégage de l'oxygène et de l'acide hypo-azotique, et laisse un résidu d'oxyde de plomb. L'azotate de plomb sert, dans les laboratoires, à préparer l'acide hypoazotique.

Il existe deux sous-azotates de plomb bien définis : l'un est bibasique, $(PbO)^2,AzO^5,HO$, et l'autre est quadribasique, $(PbO)^4,AzO^5,3HO$. Le premier s'obtient facilement en faisant bouillir l'azotate neutre de plomb avec de l'oxyde ou du carbonate de plomb, et en abandonnant la liqueur au refroidissement ; il se dépose en cristaux incolores et volumineux qui sont très peu solubles dans l'eau froide.

L'azotate quadribasique s'obtient sous la forme d'un précipité blanc lorsqu'on traite l'azotate neutre ou le sel bibasique par un excès d'ammoniaque. Mis en contact avec un grand excès d'ammoniaque, ce sel se transforme en hydrate de protoxyde de plomb. (M. GERHARDT.)

On a signalé deux autres azotates basiques, $(PbO)^3,AzO^5$, et $(PbO)^6,AzO^5$, obtenus également en faisant agir l'ammoniaque sur l'azotate neutre de plomb.

HYPO-AZOTATES ET AZOTITES DE PLOMB.

Proust a reconnu le premier que le plomb se dissout en quantité considérable dans une dissolution chaude d'azotate de plomb. Ce chimiste pensait que les sels qui se produisent dans cette réaction étaient formés par une base moins oxygénée que le protoxyde de plomb ; mais M. Chevreul a démontré que la dissolution du plomb est réellement due à la désoxydation partielle de l'acide azotique; il a décrit et analysé avec soin deux sels qui prennent naissance dans l'action de l'azotate de plomb sur le plomb.

Berzelius arriva de son côté aux mêmes conséquences que M. Chevreul.

Enfin M. Péligot a prouvé, dans un travail récent, que l'acide hypo-azotique peut, comme l'acide azoteux, s'unir à l'oxyde de plomb, et il a fait connaître les propriétés de ces nouveaux sels.

Lorsqu'on fait digérer à une température de 60 à 80°, 63 parties de plomb métallique dans une dissolution très étendue qui contient 100 parties d'azotate de plomb, quantités qui correspondent à des équivalents égaux de sel et de métal, il ne se dégage aucun gaz ; la liqueur se colore peu à peu, le plomb s'y dissout entièrement, et lorsqu'on abandonne la dissolution à un refroidissement lent, il se dépose de belles paillettes jaunes qui ont pour formule : $(PbO)^4,AzO^4,HO$. L'équation suivante rend compte de cette réaction : $PbO,AzO^5 + Pb + HO = (PbO)^2,AzO^4,HO$.

Lorsque la proportion de plomb qu'on ajoute à l'azotate est plus considérable, on obtient un sel rouge orangé, beaucoup moins soluble que le sel jaune, et qui a pour formule : $(PbO)^7,(AzO^4)^2,3HO$. Ce sel orangé se produit constamment, quand on dissout 3 équivalents de plomb dans 2 équivalents d'azotate de plomb. On le forme même directement, en faisant bouillir avec de l'oxyde de plomb le sel jaune, c'est-à-dire l'hypo-azotate bibasique : $(PbO)^2,AzO^4,HO$. (M. Péligot.)

L'ébullition prolongée de l'azotate de plomb avec plus de 2 ou de 3 équivalents de plomb fournit un sel rose qui a pour formule : $(PbO)^4,AzO^3,HO$. (M. Chevreul.)

Cet azotite quadribasique, dissous dans l'eau et traité par l'acide carbonique, cède à cet acide les trois quarts de sa base, et donne l'azotite de plomb neutre PbO,AzO^3, qui cristallise par l'évaporation dans le vide sous la forme de prismes jaunes très altérables.

En résumé, on peut obtenir, en faisant réagir le plomb sur l'azotate de plomb, en présence de l'eau, les sels suivants :

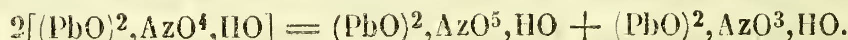
1° Un hypo-azotate de plomb bibasique $(PbO)^2,AzO^4,HO$;

2° Un autre hypo-azotate beaucoup plus basique $(PbO)^7,(AzO^4)^2,3HO$;

3° Un azotite quadribasique $(PbO)^4,AzO^3,HO$, qui donne avec l'acide carbonique un azotite neutre, PbO,AzO^3. On connaît deux autres azotites de plomb : l'un représenté par $(PbO)^2,AzO^3,HO$ se produit quand on fait bouillir avec du plomb l'hypo-azotate bibasique ; l'autre, dont la formule est $(PbO)^3,AzO^3$, se prépare en maintenant à l'ébullition pendant plusieurs heures une dissolution de $(PbO)^7,(AzO^4)^2,3HO$ avec du plomb métallique. (M. Broméis.)

Les deux premiers sels se produisent souvent ensemble lorsqu'on fait dissoudre du plomb dans de l'azotate de plomb ; mais il est facile de les séparer, en se fondant sur la propriété que présente le sel jaune, c'est-à-dire l'hypo-azotate bibasique, d'être beaucoup moins soluble que le sel rouge.

Lorsqu'on cherche à transporter l'acide hypo-azotique de l'oxyde de plomb à une base alcaline, on le dédouble aussitôt en acide azoteux et en acide azotique qui s'unissent à l'alcali. Ce mode de décomposition permet de supposer que les sels précédents sont des combinaisons doubles formées par les acides azoteux et azotique avec l'oxyde de plomb. En effet :



$$2[(PbO)^2,AzO^4,HO] = (PbO)^2,AzO^5,HO + (PbO)^2,AzO^3,HO.$$

Cependant on pourrait admettre également que l'acide hypo-azotique existe dans les sels de plomb, et qu'il ne se décompose qu'au moment où l'on cherche à le combiner avec un alcali.

Les azotites de plomb, et surtout l'azotite neutre, peuvent servir à obtenir les azotites alcalins en les décomposant par les carbonates solubles :



$$PbO,AzO^3 + NaO,CO^2 = PbO,CO^2 + NaO,AzO^3.$$

Pendant la dissolution du plomb dans l'azotate de plomb, il se dégage quelquefois du bi-oxyde d'azote ; ce gaz provient de la décomposition partielle des hypo-azotates ou de l'azotite de plomb et de leur transformation en azotate.

SULFATE DE PLOMB. PbO,SO^3.

PbO	1394,50	73,60
SO^3	500,00	26,40
	1894,50	100,00

Le sulfate de plomb est blanc, pulvérulent, insipide, toujours anhydre, presque complétement insoluble dans l'eau, mais assez soluble dans les

acides pour que l'on tienne compte de cette solubilité, lorsqu'on dose le plomb dans les analyses à l'état de sulfate. L'acide chlorhydrique le décompose et donne naissance à de l'acide sulfurique libre et à du chlorure de plomb.

L'acide sulfurique dissout le sulfate de plomb en quantité d'autant plus grande qu'il est plus concentré :

L'acide sulfurique de 1,724 de densité dissout 1/480 de sulfate de plomb;
L'acide sulfurique de 1,791 de densité dissout 1/86 de sulfate de plomb;
L'acide sulfurique de 1,885 de densité dissout 1/46 de sulfate de plomb.
(M. Anthon.)

L'acide azotique dissout à froid 1/172[e] de ce sel.

Le sulfate de plomb n'est pas décomposé par la chaleur ; c'est le seul sulfate métallique proprement dit qui présente cette propriété. Calciné au rouge blanc dans des vases de grès ou dans des tubes de porcelaine, il éprouve une décomposition partielle qu'il faut attribuer à la silice (acide silicique) qui tend à s'unir à l'oxyde de plomb, et qui élimine l'acide sulfurique.

Le sulfate de plomb est décomposé par tous les sels ammoniacaux ; il se forme du sulfate d'ammoniaque, tandis que l'acide du sel ammoniacal s'unit à l'oxyde de plomb. C'est à cette double décomposition qu'il faut attribuer la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate, le chlorhydrate, le tartrate, le citrate d'ammoniaque, etc. (M. L. Smith). Une dissolution d'acétate d'ammoniaque dissout 1/47[e] de son poids de sulfate de plomb. (M. Bischof.)

Le charbon, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, réduisent le sulfate de plomb à une température peu élevée, et forment, suivant les proportions, employées, du sous-sulfure, de l'oxyde ou du plomb métallique.

Le sulfate de plomb est transformé en plomb métallique et en acide sulfureux par le sulfure de plomb : $PbO,SO^3 + PbS = 2Pb + 2SO^2$.

Le fer et le zinc, chauffés avec le sulfate de plomb, en présence de l'eau pure, ou mieux de l'eau acidulée par un acide, réduisent complétement le sulfate de plomb : $PbO,SO^3 + Zn = Pb + ZnO,SO^3$. Le plomb ainsi préparé ne retient pas d'argent, et peut servir pour la coupellation.

On peut retirer le plomb que contient le sulfate de plomb en le mélangeant avec de l'eau et 1/10[e] de son poids de sel marin et le laissant en contact avec du zinc ; la masse devient grise et se transforme en un mélange de plomb métallique et de sulfate de zinc qu'on enlève par les lavages. (MM. Trommsdorf et Hermann.)

Le sulfate de plomb, chauffé avec une dissolution de carbonate de soude, se change rapidement en carbonate de plomb (céruse), et en sulfate de soude. La même réaction s'opère par voie sèche.

Le sulfate de plomb se décompose, en présence de l'eau, par le contact

En résumé, on peut obtenir, en faisant réagir le plomb sur l'azotate de plomb, en présence de l'eau, les sels suivants :

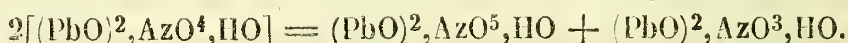
1° Un hypo-azotate de plomb bibasique $(PbO)^2,AzO^4,HO$;

2° Un autre hypo-azotate beaucoup plus basique $(PbO)^7,(AzO^4)^2,3HO$;

3° Un azotite quadribasique $(PbO)^4,AzO^3,HO$, qui donne avec l'acide carbonique un azotite neutre, PbO,AzO^3. On connaît deux autres azotites de plomb : l'un représenté par $(PbO)^2,AzO^3,HO$ se produit quand on fait bouillir avec du plomb l'hypo-azotate bibasique ; l'autre, dont la formule est $(PbO)^3,AzO^3$, se prépare en maintenant à l'ébullition pendant plusieurs heures une dissolution de $(PbO)^7,(AzO^4)^2,3HO$ avec du plomb métallique. (M. Bromeis.)

Les deux premiers sels se produisent souvent ensemble lorsqu'on fait dissoudre du plomb dans de l'azotate de plomb ; mais il est facile de les séparer, en se fondant sur la propriété que présente le sel jaune, c'est-à-dire l'hypo-azotate bibasique, d'être beaucoup moins soluble que le sel rouge.

Lorsqu'on cherche à transporter l'acide hypo-azotique de l'oxyde de plomb à une base alcaline, on le dédouble aussitôt en acide azoteux et en acide azotique qui s'unissent à l'alcali. Ce mode de décomposition permet de supposer que les sels précédents sont des combinaisons doubles formées par les acides azoteux et azotique avec l'oxyde de plomb. En effet :



$$2[(PbO)^2,AzO^4,HO] = (PbO)^2,AzO^5,HO + (PbO)^2,AzO^3,HO.$$

Cependant on pourrait admettre également que l'acide hypo-azotique existe dans les sels de plomb, et qu'il ne se décompose qu'au moment où l'on cherche à le combiner avec un alcali.

Les azotites de plomb, et surtout l'azotite neutre, peuvent servir à obtenir les azotites alcalins en les décomposant par les carbonates solubles :



$$PbO,AzO^3 + NaO,CO^2 = PbO,CO^2 + NaO,AzO^3.$$

Pendant la dissolution du plomb dans l'azotate de plomb, il se dégage quelquefois du bi-oxyde d'azote ; ce gaz provient de la décomposition partielle des hypo-azotates ou de l'azotite de plomb et de leur transformation en azotate.

SULFATE DE PLOMB. PbO,SO^3.

PbO.	1394,50	73,60
SO^3	500,00	26,40
	1894,50	100,00

Le sulfate de plomb est blanc, pulvérulent, insipide, toujours anhydre, presque complétement insoluble dans l'eau, mais assez soluble dans les

acides pour que l'on tienne compte de cette solubilité, lorsqu'on dose le plomb dans les analyses à l'état de sulfate. L'acide chlorhydrique le décompose et donne naissance à de l'acide sulfurique libre et à du chlorure de plomb.

L'acide sulfurique dissout le sulfate de plomb en quantité d'autant plus grande qu'il est plus concentré :

L'acide sulfurique de 1,724 de densité dissout 1/480 de sulfate de plomb;
L'acide sulfurique de 1,791 de densité dissout 1/86 de sulfate de plomb;
L'acide sulfurique de 1,885 de densité dissout 1/46 de sulfate de plomb.
(M. Anthon.)

L'acide azotique dissout à froid 1/172e de ce sel.

Le sulfate de plomb n'est pas décomposé par la chaleur ; c'est le seul sulfate métallique proprement dit qui présente cette propriété. Calciné au rouge blanc dans des vases de grès ou dans des tubes de porcelaine, il éprouve une décomposition partielle qu'il faut attribuer à la silice (acide silicique) qui tend à s'unir à l'oxyde de plomb, et qui élimine l'acide sulfurique.

Le sulfate de plomb est décomposé par tous les sels ammoniacaux ; il se forme du sulfate d'ammoniaque, tandis que l'acide du sel ammoniacal s'unit à l'oxyde de plomb. C'est à cette double décomposition qu'il faut attribuer la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate, le chlorhydrate, le tartrate, le citrate d'ammoniaque, etc. (M. L. Smith). Une dissolution d'acétate d'ammoniaque dissout 1/47e de son poids de sulfate de plomb. (M. Bischof.)

Le charbon, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, réduisent le sulfate de plomb à une température peu élevée, et forment, suivant les proportions employées, du sous-sulfure, de l'oxyde ou du plomb métallique.

Le sulfate de plomb est transformé en plomb métallique et en acide sulfureux par le sulfure de plomb : $PbO,SO^3 + PbS = 2Pb + 2SO^2$.

Le fer et le zinc, chauffés avec le sulfate de plomb, en présence de l'eau pure, ou mieux de l'eau acidulée par un acide, réduisent complétement le sulfate de plomb : $PbO,SO^3 + Zn = Pb + ZnO,SO^3$. Le plomb ainsi préparé ne retient pas d'argent, et peut servir pour la coupellation.

On peut retirer le plomb que contient le sulfate de plomb en le mélangeant avec de l'eau et 1/10e de son poids de sel marin et le laissant en contact avec du zinc ; la masse devient grise et se transforme en un mélange de plomb métallique et de sulfate de zinc qu'on enlève par les lavages. (MM. Trommsdorf et Hermann.)

Le sulfate de plomb, chauffé avec une dissolution de carbonate de soude, se change rapidement en carbonate de plomb (céruse), et en sulfate de soude. La même réaction s'opère par voie sèche.

Le sulfate de plomb se décompose, en présence de l'eau, par le contact

prolongé de certaines matières organiques, comme le bois, et passe à l'état de sulfure de plomb.

Le plomb s'altère rapidement quand il est en contact avec le plâtre ; il se forme alors du sulfate de plomb : aussi doit-on éviter le contact du plâtre avec le plomb dans les diverses applications de ce métal.

Le sulfate de plomb forme, avec le sulfate d'ammoniaque, un composé cristallisé (AzH^3,HO,SO^3),(PbO,SO^3) qu'on obtient en précipitant l'acétate de plomb par un excès d'acide sulfurique et saturant l'excès d'acide par l'ammoniaque. Le précipité se redissout et la liqueur laisse déposer le sel double par l'évaporation.

État naturel. — Préparation.

Le sulfate de plomb existe dans la nature ; on le trouve cristallisé en octaèdres. Il se produit quelquefois, dans les chambres de plomb qui servent à la fabrication de l'acide sulfurique, des cristaux de sulfate de plomb semblables aux cristaux de sulfate de plomb natif. (M. Kuhlmann.)

On prépare le sulfate de plomb par double décomposition en traitant un sel de plomb par l'acide sulfurique ou par un sulfate soluble. On en produit de grandes quantités dans les fabriques de toiles peintes où l'on prépare de l'acétate d'alumine en décomposant l'alun ou le sulfate d'alumine par l'acétate de plomb.

Le sulfate de plomb des fabriques de toiles peintes pourrait être employé à la fabrication du cristal ; en le chauffant avec du sable et une petite quantité de charbon, on produit une fritte qui peut entrer facilement dans la composition du cristal.

CARBONATE DE PLOMB. PbO,CO^2.

PbO.	1394,50	83,52
CO^2.	275,00	16,48
	1669,50	100,00

Le carbonate de plomb est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, sensiblement soluble dans l'acide carbonique ; il est décomposé par la chaleur, dégage de l'acide carbonique et laisse un résidu de protoxyde de plomb. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air à une température insuffisante pour fondre le protoxyde de plomb, on le transforme en une espèce de minium appelée *mine orange*, d'une couleur très vive et plus claire que celle du minium ordinaire.

Le carbonate de plomb se combine en plusieurs proportions avec l'oxyde de plomb hydraté. Une lame de plomb qu'on abandonne dans

de l'eau distillée, à l'abri de l'air, se recouvre d'un dépôt blanc dont la composition est représentée par $(PbO,HO),(PbO,CO^2)$.

Le carbonate de plomb se combine avec le sulfate, le bromure et le chlorure de plomb. Cette dernière combinaison a pour formule $PbCl,PbO,CO^2$; on l'a trouvée à l'état cristallisé dans le règne minéral. Le carbonate de plomb enlève complétement le chlorure de plomb à sa dissolution aqueuse.

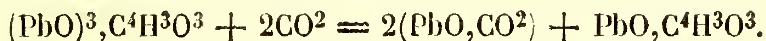
Usages.

Le carbonate de plomb est employé en peinture, et porte les noms de *blanc de plomb*, de *céruse* et de *blanc d'argent;* il forme la base de toutes les peintures à l'huile. On le mélange dans ce cas avec des huiles siccatives, telles que l'huile de lin.

La céruse broyée avec une petite quantité d'huile constitue le *mastic des vitriers;* mais, le plus souvent, les vitriers remplacent la céruse par la craie dans la composition de leur mastic. Un mélange à parties égales de céruse, de minium et d'huile de lin, forme un mastic qui acquiert à la longue la dureté de la pierre.

Fabrication de la céruse.

On prépare la céruse à Clichy, dans la fabrique de M. Roard, par une méthode, due à M. Thenard, qui consiste à faire arriver un courant d'acide carbonique dans une dissolution de sous-acétate de plomb. La réaction est représentée par la formule suivante :



$$(PbO)^3,C^4H^3O^3 + 2CO^2 = 2(PbO,CO^2) + PbO,C^4H^3O^3.$$

L'acétate neutre de plomb qui reste dans la liqueur est mis en ébullition avec un excès de litharge, et transformé en acétate de plomb tribasique qui peut de nouveau servir à la préparation de la céruse.

On donne le nom de *procédé hollandais* à un mode de fabrication de la céruse qui a été importé de Hollande en France, et qui est surtout employé dans les environs de Lille et de Valenciennes.

Pour produire la céruse par ce procédé, on introduit dans des pots de grès vernis à l'intérieur, une petite quantité de vinaigre de basse qualité (vinaigre de bière, etc.).

Les pots portent dans leur intérieur un rebord sur lequel vient reposer une feuille mince de plomb, roulée en spirale (pl. XXV, fig. 4). On les range les uns à côté des autres dans de grandes cases de bois, et on les recouvre de disques de plomb. Ces pots sont placés sur une couche épaisse de fumier de cheval, et l'on dispose ainsi alternativement sur une hauteur de 5 à 6 mètres des lits de fumier et des rangées de pots.

Bientôt le fumier entre en fermentation : la température s'élève graduellement, et peut atteindre jusqu'à 100°; il se dégage des quantités

considérables d'acide carbonique. Des courants d'air sont ménagés avec soin dans les angles des cases, et les lames de plomb se trouvent bientôt exposées à l'action de l'air et de l'acide carbonique, sous l'influence des vapeurs de vinaigre qui se dégagent des pots en raison de l'élévation de température de la masse.

Le métal absorbe l'oxygène de l'air et l'acide carbonique du fumier, sous l'influence de l'acide acétique ; et au bout de quelques semaines, les feuilles de plomb sont presque complétement transformées en céruse.

On détache facilement les écailles de céruse, par le choc, ou en ployant plusieurs fois les lames de plomb sur elles-mêmes. On broie la céruse, soit à sec, soit avec de l'eau : on en fait une pâte molle, homogène, qu'on dessèche d'abord en l'introduisant dans de petits pots de terre très poreuse et en la portant ensuite dans une étuve.

En Angleterre, on fabrique quelquefois la céruse en faisant arriver un courant d'acide carbonique sur de la litharge humectée avec une dissolution très faible d'acétate neutre de plomb. Cette litharge est placée dans des auges de schiste; elle est mise continuellement en mouvement par des râteaux, et reçoit un courant d'acide carbonique produit par la combustion du coke. Sous l'influence de cette faible proportion d'acétate de plomb, la litharge absorbe avec rapidité l'acide carbonique, et se trouve en quelques heures entièrement transformée en céruse.

La théorie de la fabrication de la céruse est très simple ; et l'on peut dire que tous les procédés de fabrication reviennent à décomposer par l'acide carbonique un sous-acétate de plomb.

Dans le procédé de M. Thenard, on précipite directement par l'acide carbonique l'acétate de plomb tribasique, qui passe à l'état de sel neutre, et peut, après avoir redissous une nouvelle quantité d'oxyde de plomb, le céder de nouveau, et un nombre de fois en quelque sorte illimité, à de l'acide carbonique.

Dans le procédé hollandais, l'oxygène de l'oxyde de plomb contenu dans la céruse est fourni par l'air, et l'acide carbonique provient du fumier. Pour le prouver, il suffit de supprimer les courants d'air dans les cases ; il ne se forme pas alors de traces de céruse ; lorsque ces courants sont mal ménagés, la transformation du plomb en carbonate n'est que partielle. On a reconnu également qu'il ne se produit pas de céruse lorsqu'on enlève le fumier : c'est donc cette matière qui fournit l'acide carbonique.

On démontre aussi que, dans le procédé hollandais, il se forme à la surface des lames de plomb du sous-acétate de plomb : si l'on cherche, en effet, à remplacer l'acide acétique par un autre acide organique qui ne produise pas un sel basique avec l'oxyde de plomb, il ne se fait pas de céruse : ainsi l'acide formique en présence du plomb, de l'air et de l'acide carbonique, ne produit pas de carbonate de plomb (Pelouze). Il faut donc

admettre que, dans le procédé hollandais, il se produit un sous-acétate de plomb qui cède, comme dans le procédé de M. Thenard, une partie de sa base à l'acide carbonique, reprend ensuite une nouvelle quantité d'oxyde, qu'il cède de nouveau à l'acide carbonique, et que le même phénomène se reproduit jusqu'à ce que tout le plomb soit attaqué. A la fin de l'opération, l'acide acétique se trouve dans la céruse à l'état d'acétate neutre ; aussi a-t-on signalé une petite quantité de ce sel dans la céruse hollandaise non lavée.

La céruse ne consiste pas ordinairement en carbonate de plomb ; elle contient presque toujours de l'hydrate de plomb. La céruse préparée par le procédé hollandais a pour formule : $(PbO,CO^2)^2,PbO,HO$. (M. Link.)

Une céruse de très belle qualité, fabriquée en Hollande par Stratinger, était représentée par $(PbO,CO^2)^3,PbO,HO$. (M. Mulder.)

Les céruses du commerce sont souvent mêlées à du sulfate de baryte, du sulfate de plomb, de la craie ou du plâtre.

On reconnaît la présence des deux premiers sels et du plâtre en traitant la céruse par l'acide azotique étendu, qui dissout le carbonate de plomb et laisse les sulfates sous la forme d'une poudre insoluble.

Pour constater la présence du carbonate de chaux, on dissout la céruse dans un acide, et l'on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb ; la dissolution, filtrée, forme avec l'oxalate d'ammoniaque, un précipité blanc d'oxalate de chaux.

La céruse pure doit se dissoudre entièrement dans l'acide acétique.

Le *blanc de Venise*, le *blanc de Hambourg* et le *blanc de Hollande*, sont des mélanges en proportions variables de céruse et de sulfate de baryte.

État naturel.

Le carbonate de plomb natif accompagne fréquemment la galène. Ce sel est blanc, transparent ; son éclat est diamantaire, son reflet nacré ; il possède la double réfraction. Il cristallise en prismes tétraèdres. Quelquefois le carbonate de plomb est noir à sa surface : cette couleur est due, tantôt à une matière bitumineuse, tantôt à du deutoxyde de cuivre, et le plus souvent à de la galène.

PHOSPHATE NEUTRE DE PLOMB. $(PbO)^2,HO,PhO^5$.

L'acide phosphorique et l'oxyde de plomb peuvent se combiner en plusieurs proportions ; on donne le nom de phosphate neutre au sel qui contient 1 équivalent d'acide, 2 équivalents d'oxyde de plomb et 1 équivalent d'eau basique.

Ce sel est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique et dans les alcalis fixes ; très peu soluble dans l'acide acétique. L'ammo-

niaque le transforme en phosphate basique $(PbO)^3,PhO^5$. Il fond assez facilement au chalumeau, et cristallise par le refroidissement en polyèdres bien déterminés qui servent à caractériser le phosphate de plomb dans les essais au chalumeau.

Chauffé avec un excès de charbon, le phosphate de plomb se réduit complétement, dégage de l'oxyde de carbone et du phosphore, et donne du plomb métallique.

CHLOROPHOSPHATE DE PLOMB.

On trouve dans la nature un chlorophosphate de plomb formé de 1 équivalent de chlorure de plomb, et de 3 équivalents de phosphate de plomb tribasique. (M. Wœhler.)

Ce minéral est transparent, vert et quelquefois jaunâtre : il cristallise en prismes hexaèdres. Sa densité est 6,95.

On obtient un composé cristallin insoluble dans l'eau, et représenté par $PbCl,(PbO)^2,HO,PhO^5$, quand on verse du phosphate de soude dans une dissolution bouillante de chlorure de plomb. Si l'on opère de la même manière avec l'azotate de plomb, il se forme un précipité dont la composition correspond à la formule $(PbO,AzO^5),[(PbO)^3,PhO^5],Aq$; ce sel double se dissout dans l'acide azotique et se dépose de cette dissolution sous forme de cristaux. (M. Gerhardt.)

ARSÉNIATE DE PLOMB. $(PbO)^2,AsO^5$.

Ce composé se présente sous la forme d'un précipité blanc, insoluble dans l'eau et soluble dans les acides azotique et chlorhydrique. Il est fusible au rouge blanc sans décomposition et donne un verre jaunâtre.

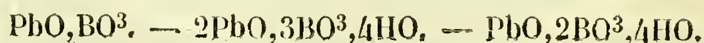
L'arséniate de plomb tribasique $(PbO)^3,AsO^5$ s'obtient en traitant l'arséniate neutre par l'ammoniaque caustique ou en précipitant l'acétate de plomb par l'arséniate neutre de soude; dans ce dernier cas, de l'acide acétique reste à l'état de liberté dans la liqueur.

Le chlorure de plomb forme avec l'arséniate de plomb tribasique un composé analogue au chlorophosphate de plomb; il a pour formule $PbCl,[(PbO)^3,AsO^5]$; on le rencontre dans le règne minéral cristallisé en prismes hexaèdres.

Il existe deux arsénites de plomb, PbO,AsO^3, et $(PbO)^2,AsO^3$, qui sont des précipités blancs, insolubles dans l'eau.

BORATES DE PLOMB.

L'acide borique se combine en plusieurs proportions avec l'oxyde de plomb. Les sels suivants ont été analysés :



$$PbO,BO^3. — 2PbO,3BO^3,4HO. — PbO,2BO^3,4HO.$$

Le sesquiborate est le précipité blanc qu'on obtient en traitant une dissolution bouillante d'azotate de plomb par un grand excès de biborate de soude.

Le borate neutre de plomb se combine à équivalents égaux avec l'azotate et le chlorure de plomb. (M. HERAPATH.)

SILICATE DE PLOMB.

Le silicate de plomb entre dans la composition du cristal, du strass, des couvertes de faïence et de poteries communes, etc. Il fond à une température peu élevée ; sa fusibilité augmente avec la proportion d'oxyde de plomb qu'il contient.

Quand la silice est en excès, le silicate de plomb est incolore ; il prend une teinte jaune, et devient même jaune brun, lorsque l'oxyde de plomb prédomine.

ALUMINATE DE PLOMB (PLOMB GOMME).

On donne le nom de *plomb gomme* à un minéral assez rare, qui contient de l'alumine et de l'oxyde de plomb hydraté, et que l'on considère comme un aluminate de plomb.

CHROMATE NEUTRE DE PLOMB. PbO,CrO^3.

PbO	1394,50	68,93
CrO^3	628,50	31,07
	2023,00	100,00

Ce sel est d'un beau jaune ; il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans les acides et facilement réduit par le charbon et les matières organiques.

La chaleur ne transforme pas, comme quelques chimistes l'avaient indiqué, le chromate de plomb en un mélange de sesqui-oxyde de chrôme et d'oxyde de plomb ; il paraît se former plutôt dans cette calcination un chromate basique de sesqui-oxyde de chrôme et de protoxyde de plomb. (M. Marchand.)

État naturel.

Le chromate de plomb existe dans la nature ; c'est en faisant l'analyse de ce minéral que Vauquelin a découvert le chrôme.

Le chromate de plomb naturel, *plomb rouge*, vient en grande partie de

la Sibérie. Ce corps est d'un beau rouge orangé ; sa poussière est jaune ; il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Sa densité est 6,63. Sa formule est PbO,CrO^3.

Préparation.

On prépare le chromate neutre de plomb, par double décomposition, en précipitant le chromate neutre de potasse par l'azotate ou l'acétate neutre de plomb. La nuance du précipité varie avec l'état de neutralité des sels employés, et même avec la température à laquelle se fait la précipitation. Dans la préparation du chromate de plomb, il faut opérer avec des liqueurs étendues, pour éviter la production d'un composé soyeux, qui est probablement un sel double.

Le chromate de potasse donne dans les sels de plomb basiques des précipités qui sont d'autant plus rouges qu'ils contiennent une plus grande quantité d'oxyde de plomb.

Usages.

Le chromate de plomb est employé en grande quantité dans la peinture à l'huile comme couleur jaune, et dans la fabrication des toiles peintes. On s'en sert dans les laboratoires pour l'analyse de certaines matières organiques sulfurées ; le chromate de plomb abandonne de l'oxygène à ces matières ; il se forme de l'eau, de l'acide carbonique et du sulfate de plomb.

Le chromate de plomb du commerce est souvent mélangé à une certaine quantité de sulfate de chaux qui paraît rehausser son éclat.

La composition connue sous le nom de *jaune de Cologne* contient 25 pour 100 de chromate de plomb, 15 de sulfate de plomb et 60 de sulfate de chaux.

CHROMATE DE PLOMB BIBASIQUE. $(PbO)^2,CrO^3$.

Le chromate de plomb bibasique est rouge ; il suffit d'une faible proportion de potasse pour communiquer une teinte orangée au chromate neutre de plomb.

Le procédé suivant permet de préparer le chromate de plomb bibasique avec une couleur rouge très foncée.

On introduit par petites fractions du chromate neutre de plomb dans de l'azotate de potasse maintenu en fusion à une température d'un rouge sombre ; une partie de l'acide chromique se porte alors sur la potasse du nitre, et il se forme du chromate de plomb basique.

On retire le mélange du feu, et l'on attend que le sous-chromate de plomb ait gagné le fond du creuset. Après avoir décanté la masse saline fondue, et laissé refroidir le sel de plomb, on le lave à plusieurs reprises.

Si ce lavage n'était pas fait avec rapidité, le sous-chromate de plomb prendrait une teinte jaune. Il faut aussi avoir la précaution de chauffer le mélange de nitre et de chromate neutre de plomb à une température modérée; sinon, le sel basique deviendrait brun.

Le chromate de plomb bibasique peut être mêlé à une proportion considérable de céruse, sans que sa couleur rouge s'affaiblisse d'une manière bien sensible. (MM. Liebig et Woehler.)

Ce sel peut encore être obtenu en petits cristaux rouges, en exposant à l'action ménagée de l'acide carbonique une dissolution d'oxyde et de chromate de plomb dans la potasse caustique.

ALLIAGES DE PLOMB.

Le plomb s'allie avec presque tous les métaux; nous ne parlerons que des alliages qui sont employés dans l'industrie.

Le plomb donne facilement avec le zinc un alliage doué d'une certaine ductilité. (M. Gmelin.)

Le plomb forme avec l'étain différents alliages, qui sont moins brillants que l'étain, mais plus durs et plus fusibles que ce dernier métal. L'alliage composé de parties égales d'étain et de plomb sert à faire les soudures; on lui a donné le nom de *soudure des plombiers*. Cet alliage est plus oxydable que chacun des métaux qui le constituent; aussi l'emploie-t-on pour faire la *potée d'étain* (stannate de plomb), qui entre dans la composition des couvertes des faïences.

La fusibilité des alliages de plomb et d'étain varie beaucoup avec la proportion d'étain qu'ils contiennent :

L'alliage représenté par	Sn^5Pb	fond à	194°
—	Sn^4Pb	—	189
—	Sn^3Pb	—	186
—	Sn^2Pb	—	196
—	$SnPb$	—	241
—	$SnPb^3$	—	289

On voit que l'alliage le plus fusible est celui dont la composition est comprise entre Sn^4Pb et Sn^3Pb. (M. Kupfer.)

L'étain et ses alliages avec le plomb peuvent être ainsi classés quant à l'usage qu'on en fait pour la fabrication de différents objets :

1° L'étain pur, que l'on emploie pour la confection des menus ustensiles de cuisine;

2° L'alliage formé de 8 de plomb et de 92 d'étain, qui sert à fabriquer les robinets de fontaines, les plats, la vaisselle;

3° L'alliage contenant 20 de plomb et 80 d'étain, avec lequel on fabrique les cuillers, les flambeaux, les écritoires.

Un alliage de plomb et d'antimoine, formé de 4 parties de plomb pour 1 partie d'antimoine, sert à la confection des caractères d'imprimerie. Il s'oxyde facilement quand on le chauffe au contact de l'air.

Les propriétés physiques de cet alliage sont d'une haute importance pour l'usage auquel on le destine. Il doit être très fusible, pour qu'il puisse prendre avec précision la forme du moule; s'il est trop mou, il se déforme par l'action de la presse; lorsqu'il est trop dur, il coupe le papier.

PLOMB DE CHASSE.

On donne au plomb la propriété de se réduire en petits grains sphériques en l'alliant à une certaine quantité d'arsenic : 1 millième d'arsenic suffit pour lui faire acquérir cette propriété curieuse.

Le plomb étant allié à l'arsenic et maintenu en fusion, on le prend avec une écumoire et on le laisse tomber d'une grande hauteur dans l'eau en le faisant filtrer à travers une passoire.

La passoire doit être garnie intérieurement d'une substance poreuse qui s'applique exactement sur ses parois, et qui, faisant l'office d'un filtre, s'oppose à ce que le plomb passe trop vite; la matière que l'on emploie est la *crasse* qui se forme à la surface des bains de plomb.

Les ouvriers se laissent guider pour la quantité d'arsenic qu'ils doivent ajouter au plomb d'après la forme que prennent les grains en tombant. Si les grains sont *lenticulaires*, c'est que la proportion d'arsenic est trop forte; si la quantité d'arsenic est beaucoup trop faible, les grains sont très allongés et *font la queue.*

Les passoires ont des trous de différents calibres qui déterminent la grosseur des grains.

La température du bain métallique doit varier avec la grosseur des grains que l'on veut obtenir. Pour les plus gros, elle doit être telle, qu'un tuyau de paille que l'on plonge dans le bain ne roussisse pas.

La hauteur de la chute varie aussi avec la grosseur des grains. Il faut une hauteur de 50 mètres environ pour les plus gros grains.

Lorsque le plomb est granulé, on le passe dans des cribles dont les mailles correspondent aux trous des passoires; on régularise ainsi la grosseur des grains; on sépare, à l'aide d'un triage, les grains qui ne sont pas réguliers, et on leur donne un beau poli en les faisant tourner dans des tonneaux où l'on a introduit une certaine quantité de plombagine.

ESPÈCES MINÉRALES CONTENANT DU PLOMB.

MINÉRAUX OXYGÉNÉS	Massicot. — Très rare. Minium. — Très rare. Oxychlorure. Aluminate. — Très rare.
MINÉRAUX SULFURÉS, SÉLÉNIÉS ET TELLURÉS	Sulfure simple, ou galène. Sulfures doubles. Sulfures multiples. Sulfate. Séléniure simple. Séléniures doubles. Tellurures simples. Tellurures complexes.
MINÉRAUX PHOSPHORÉS ET ARSÉNIÉS	Chlorophosphates. Chloro-arséniates. Arséniure.
MINÉRAUX CARBONÉS	Carbonate. Sulfato-carbonates. Chlorocarbonate.
MINÉRAUX A ACIDES MÉTALLIQUES	Chromate simple. Chromate cuivreux. Vanadate. Tungstate. Molybdate.

MÉTALLURGIE DU PLOMB.

Le plomb est un métal dont l'extraction remonte à la plus haute antiquité.

Le minerai dont on le retire en général est le sulfure de plomb (*galène*). La galène est souvent mêlée ou combinée avec des minerais d'argent ; dans ce cas, pendant la réduction du minerai, tout l'argent passe dans le plomb, et on le sépare ensuite par des procédés qui seront décrits plus loin.

Les gangues ou les minerais qui sont le plus souvent mêlés à la galène sont le quartz, le sulfate de baryte, le spath fluor, la pyrite pure ou arsenicale et la blende.

Avant d'entrer dans les détails de la métallurgie du plomb, nous rappellerons quelques-unes des propriétés du sulfure, du sulfate et de l'oxyde de plomb :

1° Le sulfure de plomb, grillé au contact de l'air, se transforme en sulfate de plomb qui est indécomposable par la chaleur : $PbS + O^4 = PbO,SO^3$.

2° Trois équivalents de sulfate de plomb et 1 équivalent de sulfure

produisent, sous l'influence de la chaleur, de l'oxyde de plomb et de l'acide sulfureux : $3(PbO,SO^3) + PbS = 4PbO + 4SO^2$.

3° Le sulfure de plomb est décomposé, à l'aide de la chaleur, par le sulfate de plomb, et donne de l'acide sulfureux et du plomb métallique: $PbO,SO^3 + PbS = 2Pb + 2SO^2$.

4° L'oxyde de plomb est réduit par le sulfure de plomb : $PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$.

5° Le sulfure de plomb en excès, chauffé avec du sulfate de plomb, forme un sous-sulfure de plomb qui, porté à une température modérée, se transforme en plomb métallique et en protosulfure de plomb.

6° Le sulfure de plomb est décomposé par le fer à une température élevée, et donne du sulfure de fer et du plomb métallique.

7° L'oxyde de plomb est réduit par le charbon et donne du plomb métallique.

Les faits que nous venons de rappeler simplifient beaucoup la théorie de la métallurgie du plomb. On voit, en effet, que l'on peut retirer le plomb de la galène : 1° en la grillant et en faisant réagir le sulfate et l'oxyde de plomb sur le sulfure ; 2° en réduisant par le charbon l'oxyde de plomb provenant du grillage ; 3° en décomposant le sulfure de plomb par le fer. Les différentes méthodes de traitement des minerais de plomb peuvent être ramenées à trois classes qui sont précisément fondées sur ces trois réactions.

1° *Traitement de la galène par réaction au four à réverbère.*

La galène est d'abord séparée mécaniquement de la gangue qu'elle contient ; on obtient alors du minerai en gros morceaux, et de la galène en poudre qui porte le nom de *schlich*.

Elle est soumise ensuite à un grillage qui la transforme partiellement en oxyde et en sulfate de plomb; ces deux corps sont mélangés autant que possible avec du sulfure non grillé, afin de produire du plomb métallique, comme l'expriment les équations que nous avons posées ci-dessus.

La réduction s'exécute dans un four à réverbère dont nous donnons le dessin (pl. XXXVI, fig. 3 et 4).

Lorsque le bassin se trouve suffisamment plein, on fait la première coulée en enlevant un tampon d'argile qui laisse arriver dans un bassin de réception le mélange de plomb et de mattes.

Les mattes sont principalement formées de sous-sulfure de plomb ; elles sont plus légères que le plomb, et se réunissent à la surface du bain métallique ; on enlève ces mattes et on les reporte dans le four à réverbère, où elles se transforment par l'action de la chaleur en plomb métallique et en protosulfure de plomb.

Dans la première partie de l'opération que nous venons de décrire, on

retire plus de la moitié du plomb contenu dans la galène ; on procède ensuite à l'opération qui porte le nom de *ressuage*. Cette opération s'exécute encore dans le four à réverbère, mais en présence d'une certaine quantité de charbon que l'on ajoute à la masse : elle a pour but de produire une nouvelle proportion de sulfate et, par suite, de plomb métallique, et surtout de réduire au moyen du charbon l'oxyde de plomb qui s'est formé.

En Angleterre, le traitement de la galène s'exécute aussi dans des fours à réverbère ; on ajoute seulement au minerai du fluorure de calcium qui peut déterminer la fusion des sulfates de chaux et de baryte contenus dans la gangue, et faciliter la réduction du sulfate de plomb. (M. Berthier.)

Le traitement de la galène au *fourneau écossais* (sorte de fourneau à manche extrêmement bas) est fondé sur le même principe. On emploie un combustible poreux qui est ordinairement la tourbe ; le courant d'air qui traverse le fourneau est très oxydant. L'oxyde et le sulfate formés réagissent sur le sulfure, et produisent du plomb qui se sépare par liquation. On facilite souvent la réaction par un grillage préalable du minerai.

2° Traitement de la galène par grillage et réduction de l'oxyde par le charbon, au fourneau à manche.

On réduit souvent la galène dans des fourneaux à manche ; mais alors le minerai doit avoir été préalablement grillé aussi complétement que possible. Le fourneau à manche, produisant une température plus élevée que le four à réverbère, permet de traiter des minerais qui sont moins riches en plomb ; comme la fusion est plus rapide, le minerai grillé que l'on destine au fourneau à manche doit renfermer peu de sulfate de plomb.

C'est aussi toujours dans des fourneaux à manche que l'on repasse les crasses provenant du traitement des minerais de plomb au four à réverbère.

3° Traitement de la galène par le fer.

Ce procédé consiste à réduire la galène par le fer dans des fourneaux à manche, des demi-hauts fourneaux, ou même de véritables hauts fourneaux chauffés au coke.

Les minerais sont fondus avec 12 ou 14 pour 100 de fonte de fer en grenailles, 12 de scories de forge et 36 de scories pures provenant d'une fonte précédente.

4° Traitement mixte de la galène.

La réduction de la galène par le fer est presque toujours appliquée à des minerais qui contiennent des sulfures d'argent, de cuivre et de zinc.

Cette circonstance complique beaucoup l'opération ; on est obligé d'avoir recours à un procédé mixte, qui consiste à employer moins de fer qu'il n'en faudrait pour revivifier tout le plomb ; on retire seulement une partie du plomb contenu dans la galène, et l'on obtient des mélanges de sulfures qui portent le nom de *mattes*.

Ces mattes sont ensuite soumises à des grillages successifs, et donnent naissance à de l'oxyde et à du sulfate de plomb, qui, en réagissant sur le sulfure de plomb, produisent une nouvelle quantité de plomb métallique : on finit ainsi par enlever presque tout le plomb du minerai et par concentrer le cuivre dans les mattes : celles-ci sont traitées à part pour *cuivre noir*.

On obtient ainsi un plomb argentifère qui porte le nom de *plomb d'œuvre*, et que l'on traite par des procédés qui seront décrits en parlant de la métallurgie de l'argent.

Lorsque les minerais sont riches en argent, on les réduit en général par le charbon, après un grillage complet. On obtient, il est vrai, moins de plomb que par l'addition du fer ; mais il ne se forme pas de mattes, qui sont toujours assez riches en argent, et dont une portion notable reste disséminée dans les scories.

BISMUTH.

Équivalent : Bi = 1330,38.

Le bismuth est d'un blanc gris un peu rougeâtre ; il est cassant et facile à réduire en poudre. Sa structure est lamelleuse ; il cristallise avec une grande facilité, et forme des trémies pyramidales qui dérivent du cube. Ces cristaux sont ordinairement recouverts à leur surface d'une couche très mince d'oxyde, qui donne au métal de belles teintes rouges, bleues et vertes.

Pour faire cristalliser le bismuth, on le fond d'abord à une douce chaleur ; on le laisse refroidir, et lorsque la masse se recouvre d'une pellicule de métal solidifié, on décante la partie intérieure qui est encore liquide : on trouve au fond du vase où la fusion a été opérée des cristaux de bismuth. La cristallisation n'est belle et régulière que lorsque le bismuth est pur, et que surtout il ne contient pas d'arsenic.

On obtient des cristallisations de bismuth volumineuses et d'une grande régularité, en maintenant d'abord pendant plusieurs heures le bismuth en fusion avec une petite quantité de nitre et à une température telle, que ce sel dégage lentement de l'oxygène. On reconnaît que la fusion a été suffisamment prolongée quand quelques grammes de métal, essayés à part, se recouvrent par l'agitation d'une couche verte ou d'un jaune d'or ; si la surface du métal devient rouge, violette ou bleue, c'est que la purification n'est pas terminée : il faut alors continuer la fusion. (M. Quesneville.)

Le métal est ensuite coulé dans un creuset de terre préalablement chauffé, qu'on recouvre d'une plaque de tôle sur laquelle on met quelques charbons allumés pour éviter que le bismuth ne se refroidisse trop rapidement. Quand une grande partie du métal s'est solidifiée, on perce avec un charbon rouge la couche qui s'est formée près du contour du creuset, et l'on décante la partie liquide. On trouve dans le creuset des cristaux irisés des plus belles couleurs, et qui ont souvent plus de 2 ou 3 centimètres de longueur.

La densité du bismuth est égale à 9,799. Lorsqu'on soumet le bismuth à des pressions croissantes, équivalentes à 50 000, 75 000 et 100 000 kilogrammes, la densité de ce métal diminue et devient successivement : 9,779 ; 9,665 ; 9,556. (MM. Scheerer et Marchand.)

Le bismuth entre en fusion à la température de 247°. Ce métal présente la propriété de se dilater beaucoup, au moment de sa solidification. Il est sensiblement volatil ; quand on le chauffe à la température de 30° du pyromètre, il répand d'abondantes vapeurs : on peut même le distiller

en vases clos, mais il faut le soumettre alors à une chaleur extrêmement forte.

Le bismuth ne s'oxyde pas dans l'air sec, à la température ordinaire, mais se ternit dans l'air humide. Chauffé au contact de l'air, il se transforme rapidement en oxyde. Le bismuth, conservé dans l'eau au contact de l'air, se recouvre d'une couche irisée ; et si l'acide carbonique intervient, il se produit des paillettes blanches de sous-carbonate de bismuth.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus n'agissent que très lentement sur le bismuth ; l'acide sulfurique le dissout à chaud en dégageant de l'acide sulfureux.

L'acide azotique et l'eau régale l'attaquent avec vivacité. Le dissolvant ordinaire du bismuth est l'acide azotique.

Chauffé avec un mélange de nitre et de chlorate de potasse, le bismuth s'oxyde et détone violemment.

Préparation du bismuth pur.

Le bismuth du commerce n'est jamais pur ; il contient toujours du soufre, de l'arsenic, du plomb, de l'argent, etc.

Pour lui enlever le soufre et l'arsenic, on le fait fondre dans un creuset de terre avec le dixième de son poids de nitre ; l'arsenic et le soufre s'acidifient et forment des sulfates et des arséniates de potasse qui peuvent être enlevés par l'eau. Après cette opération, le bismuth contient encore du plomb et de l'argent ; on sépare ces deux métaux par voie humide, en faisant dissoudre le bismuth dans un acide, et en précipitant l'argent par l'acide chlorhydrique, et le plomb par l'acide sulfurique. L'oxyde de bismuth est ensuite précipité de sa dissolution par la potasse, et réduit par le charbon.

On pourrait encore éliminer l'argent au moyen de la coupellation.

COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC L'OXYGÈNE.

Le bismuth forme avec l'oxygène les composés suivants :

Sous-oxyde de bismuth . . .	Composition inconnue.
Protoxyde de bismuth.	Bi^2O^3 ;
Acide bismuthique	Bi^2O^5 ;
Bismuthate d'oxyde de bismuth. . . .	Bi^2O^3,Bi^2O^5.

SOUS-OXYDE DE BISMUTH.

Cet oxyde prend naissance lorsqu'on chauffe le bismuth à une température qui ne dépasse que de quelques degrés le point de fusion de ce

métal. Il est noir, s'enflamme à l'air comme l'amadou, et se transforme en protoxyde de bismuth ; l'acide azotique étendu le décompose en protoxyde qui entre en dissolution et en bismuth métallique.

PROTOXYDE DE BISMUTH. Bi^2O^3.

Bi^2	2660,76	89,87
O^3	300,00	10,13
	2960,76	100,00

On obtient cet oxyde à l'état d'hydrate (Bi^2O^3,HO) en précipitant un sel de bismuth par la potasse ou l'ammoniaque en léger excès.

Cet hydrate est blanc, insoluble dans l'eau et dans les alcalis en excès ; il se déshydrate par l'ébullition, surtout en présence d'une liqueur alcaline ; l'oxyde de bismuth anhydre cristallise alors en petites aiguilles brillantes.

On peut encore produire l'oxyde de bismuth anhydre, soit en chauffant à l'air le métal, soit en calcinant l'hydrate ou l'azotate.

L'oxyde de bismuth anhydre est jaune ; il n'a ni odeur ni saveur ; il est fixe ; il entre en fusion sous l'influence d'une chaleur rouge, et traverse les creusets comme la litharge ; il est facilement décomposé par le charbon, l'hydrogène, le soufre, le chlore.

ACIDE BISMUTHIQUE. Bi^2O^5.

Bi^2	2660,76	84,18
O^5	500,00	15,82
	3160,76	100,00

Cet acide, encore peu connu, se forme quand on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de potasse très concentrée tenant en suspension de l'oxyde de bismuth.

L'acide bismuthique a été obtenu en combinaison avec la potasse, en chauffant de l'oxyde de bismuth avec un mélange de chlorate de potasse et de potasse.

L'acide bismuthique ainsi préparé se trouve toujours mélangé à de l'oxyde de bismuth que l'on enlève au moyen de l'acide azotique qui, à la température ordinaire, ne décompose pas l'acide bismuthique.

Ce composé présente l'aspect d'une poudre d'un rouge clair ; chauffé à 130°, il se déshydrate d'abord, et à une température un peu plus élevée il perd de l'oxygène, et se transforme en bismuthate de protoxyde de bismuth. L'acide sulfurique concentré décompose l'acide bismuthique, dégage de l'oxygène et produit du sulfate de bismuth.

L'acide bismuthique se combine assez difficilement avec les alcalis ; le bismuthate de potasse est d'un rouge de sang ; il se produit surtout lorsqu'on fait réagir de l'acide bismuthique, à l'état naissant, sur de la potasse. (M. Arppe.)

L'existence d'un bismuthate de potasse a été constatée pour la première fois en calcinant à l'air un mélange de protoxyde de bismuth et de potasse. (M. Jacquelain.)

Les combinaisons de l'acide bismuthique avec les bases exigent de nouvelles recherches.

BISMUTHATE DE PROTOXYDE DE BISMUTH. Bi^2O^3,Bi^2O^5.

L'acide bismuthique paraît se combiner en plusieurs proportions avec le protoxyde de bismuth. On peut obtenir un composé représenté par la formule Bi^2O^3,Bi^2O^5 en faisant chauffer au contact de l'air, pendant quelque temps, un mélange d'oxyde de bismuth et de potasse. L'oxyde absorbe lentement l'oxygène, devient brun, et se transforme en bismuthate de protoxyde de bismuth. (Fremy.)

Pour purifier ce composé qui contient toujours de l'oxyde en excès, on le fait bouillir pendant quelques instants avec une liqueur alcaline, et on le lave ensuite à froid avec de l'acide azotique assez concentré. L'ébullition en présence d'un alcali a pour effet de déshydrater le bismuthate de bismuth, et de le rendre insoluble dans l'acide azotique.

Les acides décomposent le bismuthate de bismuth sous l'influence de la chaleur, dégagent de l'oxygène, et produisent des sels de protoxyde de bismuth.

Lorsqu'on sature de chlore une dissolution aqueuse d'azotate ou de chlorure de bismuth, et qu'on y ajoute ensuite de la potasse, on obtient un précipité jaune hydraté qui devient anhydre quand on le chauffe, et qui a pour composition : $(Bi^2O^3)^3,Bi^2O^5$. (M. Arppe.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BISMUTH.

Les sels de bismuth possèdent tous une réaction acide ; l'eau les décompose en sous-sels qui se précipitent, et en sels acides qui restent en dissolution. Un excès d'acide empêche cette décomposition.

Ils sont presque tous incolores. Ils forment avec les réactifs les précipités suivants :

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde de bismuth, insoluble dans un excès de précipitant, et devenant jaune par l'ébullition.

Carbonate de potasse, de soude, d'ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune sale, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Tannin. — Précipité jaune orangé.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir ou brun dans les liqueurs étendues : ce précipité se forme même dans les liqueurs acides. La couleur de ce sulfure suffit pour distinguer les sels de bismuth et d'antimoine.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Chromate de potasse. — Précipité jaune, insoluble dans l'eau.

Le zinc précipite le bismuth de ses dissolutions, sous la forme d'une masse spongieuse noire. Le cuivre et l'étain précipitent également le bismuth à l'état métallique.

La présence des substances organiques n'empêche pas la précipitation des sels de bismuth par l'eau ou les réactifs.

L'acide azotique est le dissolvant qu'on doit employer de préférence pour attaquer un alliage dont le bismuth fait partie.

Dans les analyses, le bismuth est ordinairement précipité de ses dissolutions par le carbonate d'ammoniaque ; le carbonate de bismuth est ensuite transformé en oxyde par la calcination.

CHLORURE DE BISMUTH. Bi^2Cl^3.

Bi^2	2660,76	66,68
Cl^3	1329,60	33,32
	3990,36	100,00

Le chlorure de bismuth est volatil, très fusible et déliquescent; l'eau le décompose en un sel acide qui est soluble, et en un oxychlorure insoluble qui se précipite. Cet oxychlorure a pour formule : $(Bi^2O^3)^2,Bi^2Cl^3$; il abandonne par la chaleur une partie du chlorure qu'il contient, et laisse pour résidu un nouvel oxychlorure : $(Bi^2O^3)^6,Bi^2Cl^3$.

Le chlorure de bismuth paraît s'unir encore en d'autres proportions avec l'oxyde de bismuth. Il absorbe le gaz ammoniac. Il forme avec les chlorures des métaux alcalins des chlorures doubles représentés par la formule générale $(MCl)^2,Bi^2Cl^3$.

On obtient facilement ces composés en dissolvant le chlorure de bismuth dans l'acide chlorhydrique bouillant, et en ajoutant un chlorure

alcalin à la dissolution : le chlorure double cristallise par le refroidissement des liqueurs ; la présence de l'acide chlorhydrique l'empêche d'être décomposé par l'eau. (M. Jacquelain.)

Préparation.

On prépare le chlorure de bismuth en chauffant du bismuth dans un courant de chlore sec, ou bien en dissolvant de l'oxyde de bismuth dans de l'acide chlorhydrique concentré.

On peut l'obtenir encore en distillant 1 partie de bismuth avec 2 parties de bichlorure de mercure.

BROMURE DE BISMUTH. Bi^2Br^3.

Ce composé s'obtient en faisant passer des vapeurs de brôme sur du bismuth réduit en poudre et chauffé. Il est solide, d'un gris d'acier, fusible à 200° en un liquide rouge foncé, peu volatil. Il est décomposé par l'eau et transformé en un oxybromure insoluble.

IODURE DE BISMUTH. Bi^2I^3.

Lorsqu'on verse un iodure alcalin dans une dissolution étendue d'azotate de bismuth, il se forme un précipité brun noirâtre d'iodure de bismuth Bi^2I^3, que des lavages à l'eau froide n'altèrent pas, mais qui se change dans l'eau bouillante en un oxy-iodure $(Bi^2O^3)^2,Bi^2I^3$, correspondant à l'oxychlorure de bismuth. On connaît un autre oxy-iodure $(Bi^2O^3)^5,(Bi^2I^3)^2$ qui est jaune orangé, et qu'on obtient en versant de l'azotate de bismuth dans une dissolution très étendue d'iodure de potassium.

L'iodure de bismuth peut s'unir à l'acide iodhydrique et à l'iodure de potassium.

Quand on évapore une dissolution d'iodure de bismuth saturée d'acide iodhydrique, on obtient des cristaux octaédriques à base rhombe, qui ont pour formule : $Bi^2I^3,HI,8HO$. (M. Arppe.)

L'iodure de potassium et de bismuth, $(KI)^2,Bi^2I^3,4HO$, cristallise en tables rhomboïdales.

L'iodhydrate d'iodure de bismuth, évaporé avec de l'iodure de potassium, laisse déposer de petits cristaux noirs, solubles dans l'eau, $(KI)^4,Bi^2I^3,HI$, qui se détruisent par la chaleur. (M. Arppe.)

Le *fluorure de bismuth* est soluble dans l'eau.

Le *cyanure de bismuth* n'a pas été isolé.

SULFURES DE BISMUTH.

Il existe deux sulfures de bismuth qui ont pour formules BiS et Bi^2S^3. Le sulfure Bi^2S^5, correspondant à l'acide bismuthique, n'est pas connu.

SOUS-SULFURE DE BISMUTH. BiS.

Ce sous-sulfure a été obtenu en chauffant au rouge blanc un mélange de bismuth et de soufre (M. Mather.) On peut préparer ce sulfure cristallisé en fondant des poids égaux de bismuth et de sulfure de bismuth Bi^2S^3, et abandonnant la masse à un refroidissement lent; le sulfure BiS cristallise dans l'excès de bismuth qu'on décante pendant qu'il est encore liquide. (M. Wertheim.)

Le sous-sulfure de bismuth a été trouvé dans le règne minéral.

SULFURE DE BISMUTH. Bi^2S^3.

Bi^2	2660,76	81,60
S^3	600,00	18,40
	3260,76	100,00

Le sulfure de bismuth se présente sous la forme d'une poudre noire, floconneuse, insoluble dans l'eau, qu'on obtient par la voie humide en précipitant un sel de bismuth par l'acide sulfhydrique.

On produit du sulfure de bismuth anhydre et cristallisé, identique avec le sulfure naturel, en chauffant à 200° une dissolution d'un sulfure alcalin avec du sulfure de bismuth obtenu par précipitation. (M. de Sénarmont.)

Le sulfure de bismuth natif est d'un gris de plomb, lamelleux et cassant; on le trouve en cristaux d'une densité égale 6,5, qui appartiennent au système prismatique. Il est isomorphe avec le sulfure d'antimoine. Il est fusible et se grille avec facilité. Le sulfure de bismuth natif est souvent combiné avec d'autres sulfures métalliques.

AZOTATE DE BISMUTH. $Bi^2O^3,(AzO^5)^3,10HO$.

Bi^2O^3	2960,76	48,48
$3AzO^5$	2025,00	33,10
10HO	1125,00	18,42
	6110,76	100,00

L'acide azotique attaque le bismuth avec une grande vivacité; lorsqu'on verse quelques gouttes d'acide azotique sur du bismuth réduit en

poudre, le métal s'échauffe souvent jusqu'au rouge. La dissolution concentrée ainsi obtenue laisse déposer par le refroidissement des prismes quadrilatères d'azotate neutre de bismuth : $Bi^2O^3,(AzO^5)^3,10HO$.

L'azotate de bismuth est déliquescent ; il peut se dissoudre sans décomposition dans une liqueur acide, mais il est décomposé par l'eau ; il se forme alors un sel acide qui reste en dissolution, et un sel basique qui se précipite. Ce sous-azotate de bismuth est pulvérulent ; il est connu sous le nom de *blanc de fard*. On l'emploie pour blanchir la peau ; mais il a l'inconvénient de noircir sous l'influence de l'acide sulfhydrique ou du sulfhydrate d'ammoniaque. Ce sous-azotate de bismuth a pour formule : Bi^2O^3,AzO^5,HO.

Il existe plusieurs autres azotates de bismuth basiques ; des lavages prolongés font varier la composition du blanc de fard. Les sels suivants ont été analysés :


$$(Bi^2O^3)^4,(AzO^5)^3,6HO. — (Bi^2O^3)^5,(AzO^5)^3,12HO.$$

SULFATES DE BISMUTH.

Le bismuth se dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant, en produisant un dégagement d'acide sulfureux et un résidu blanc de sulfate de bismuth ; on obtient le même sel en dissolvant l'oxyde de bismuth dans l'acide sulfurique. Le sulfate de bismuth, soumis à l'action de l'eau, se convertit en un sulfate tribasique Bi^2O^3,SO^3,HO, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique ; ce sel basique prend une teinte jaune par l'action de la chaleur et redevient blanc par le refroidissement.

Le sulfate neutre $Bi^2O^3,(SO^3)^3,3HO$ peut être obtenu en dissolvant 1 partie d'oxyde de bismuth dans 2 parties d'acide sulfurique concentré, et en évaporant cette dissolution dans un creuset de platine, à une température d'environ 300° ; l'excès d'acide se dégage, et il reste dans le creuset une masse blanche, à cassure terreuse, qui doit être considérée comme le sulfate neutre de bismuth. Ce sel ne peut exister qu'à l'état anhydre.

En traitant par l'acide sulfurique une dissolution acide d'azotate de bismuth, on obtient des aiguilles incolores, représentées par la formule : $Bi^2O^3,(SO^3)^2,3HO$.

Ce sel, lavé à l'eau froide, laisse un sulfate tribasique hydraté : $Bi^2O^3,SO^3,2HO$. (M. Heintz.)

Une calcination ménagée des sulfates neutre et sesquibasique de bismuth donne naissance au sulfate tribasique anhydre.

Le sulfate neutre de bismuth forme un sel double avec le sulfate de potasse : $(Bi^2O^3,3SO^3),(KO,SO^3)^3$.

CARBONATE TRIBASIQUE DE BISMUTH. Bi^2O^3,CO^2.

Lorsqu'on verse du carbonate de soude dans une dissolution acide d'azotate de bismuth, il se produit un précipité blanc qui ne change pas de couleur par l'ébullition et qui ne peut être confondu par conséquent avec l'oxyde de bismuth hydraté Bi^2O^3,HO. Ce précipité est un sel tribasique anhydre : Bi^2O^3,CO^2 (M. Heintz). Il se dissout avec effervescence dans les acides azotique et chlorhydrique. Une température peu élevée le décompose en acide carbonique et en un résidu jaune d'oxyde de bismuth.

PHOSPHATES DE BISMUTH.

Quand on fait digérer de l'oxyde de bismuth avec de l'acide phosphorique, on obtient un sel soluble qui peut cristalliser et un sel insoluble qui est un phosphate basique fusible au chalumeau en un verre opaque.

ARSÉNIATE DE BISMUTH.

Ce composé est un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique, soluble dans l'acide chlorhydrique. Il est moins fusible que le phosphate.

CHROMATE DE BISMUTH.

Le chromate neutre de bismuth est un précipité d'une belle couleur jaune qu'on obtient en décomposant un sel de bismuth par un chromate soluble.

ALLIAGES DE BISMUTH.

Le bismuth s'allie à un grand nombre de métaux, et forme des alliages qui sont surtout remarquables par leur grande fusibilité. Cette propriété était connue déjà de Newton ; on donne souvent le nom d'*alliage de Newton* à un alliage fusible à 94°,5, et qui est formé de 8 parties de bismuth, 5 parties de plomb et 3 parties d'étain.

L'alliage appelé ordinairement *alliage fusible*, *alliage de d'Arcet*, fond à 93°. Il est formé de 2 parties de bismuth, 1 partie de plomb, et 1 partie d'étain.

On peut diminuer à volonté la fusibilité de ces alliages, en faisant varier les proportions des métaux qu'ils contiennent. On les emploie pour faire des plaques fusibles à une température déterminée, qui servent de soupapes de sûreté pour les chaudières à vapeur.

L'alliage formé de 5 parties de bismuth, 2 parties d'étain et 3 parties de plomb, est encore plus fusible que les précédents ; il fond à 91°,6.

Le bismuth peut, comme l'antimoine, s'unir aux métaux alcalins; on obtient un alliage de potassium et de bismuth, en calcinant au rouge un mélange de bitartrate de potasse et de bismuth réduit en poudre fine. (Vauquelin.)

MINÉRAUX DE BISMUTH.

Les espèces minérales contenant du bismuth sont les suivantes :
Bismuth natif;
Oxyde (espèce très rare);
Sous-sulfure;
Protosulfure;
Sulfure cuivreux;
Sulfure plombo-cuivreux;
Sulfure plombo-argentifère;
Tellurure;
Arséniure;
Phospho-silicate.

BISMUTH NATIF.

Le bismuth natif ressemble beaucoup au bismuth pur dont nous avons décrit précédemment les propriétés; il est cristallisé, d'un gris blanc-rougeâtre, éclatant à l'intérieur, mais terne à la surface; fragile, tendre, se laissant couper au couteau. Sa densité est égale à 9,022. Il se trouve en Saxe, en Bohême, en Carinthie, en Suède, en Norwége; on cite aussi en Angleterre quelques mines de bismuth.

EXTRACTION DU BISMUTH.

Le bismuth se trouvant presque toujours à l'état natif, son extraction ne présente aucune difficulté.

Souvent on se contente d'introduire le minerai concassé dans des creusets que l'on chauffe à une température rouge; le métal entre en fusion, et vient se rendre au fond du creuset.

Le procédé que l'on suit en Saxe consiste à chauffer les minerais concassés dans des tuyaux cylindriques de fonte, qui sont légèrement inclinés. Lorsque les tuyaux sont portés à une température suffisamment élevée, le bismuth entre en fusion et vient se rendre dans des chaudières de fonte placées au-dessous de l'extrémité inférieure des tuyaux.

Le bismuth livré au commerce vient de la Saxe. L'exploitation annuelle de ce métal ne dépasse pas 4500 à 5000 kilogrammes : son prix varie de 3 francs 50 centimes à 4 francs le kilogramme.

ANTIMOINE.

ÉQUIVALENT : Sb = 806,45.

L'antimoine est solide, brillant, d'un blanc bleuâtre comme le zinc; il est très cassant et se laisse réduire facilement en poudre dans un mortier. Sa structure est lamelleuse et cristalline; sa forme primitive est l'octaèdre (M. Mitscherlich). Sa densité est égale à 6,702. Il entre en fusion à la température de 430°, et se volatilise très sensiblement sous l'influence d'une chaleur rouge; il n'est pas cependant assez volatil pour être distillé dans des cornues de grès comme le zinc. Il se volatilise plus facilement dans un courant d'hydrogène. Lorsqu'on laisse refroidir l'antimoine en fusion, il se prend en une masse qui présente à sa surface l'aspect de feuilles de fougère. Cette cristallisation se remarque sur les pains d'antimoine du commerce.

L'antimoine se conserve sans altération, dans l'air et dans l'eau, à la température ordinaire; mais lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, de manière à le faire entrer en fusion, il donne naissance à du protoxyde d'antimoine cristallisé qui est mêlé à de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine (acide antimonieux). L'antimoine décompose lentement l'eau à la chaleur rouge.

L'antimoine porté à la température d'un rouge vif, et projeté d'une certaine hauteur sur le sol, brûle avec une extrême vivacité, en lançant de toutes parts de brillantes étincelles accompagnées d'épaisses vapeurs blanches d'oxyde d'antimoine.

L'acide azotique, même lorsqu'il est étendu, attaque l'antimoine, et le transforme en antimoniate de protoxyde d'antimoine : il se produit dans cette réaction une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque.

On profite de la propriété que possède l'antimoine d'être attaqué, mais non dissous par l'acide azotique, pour le distinguer de la plupart des métaux; en effet, parmi les métaux, l'étain seul se comporte comme l'antimoine.

Les autres acides étendus d'eau sont sans action sur ce métal. L'acide sulfurique concentré l'attaque à chaud, dégage de l'acide sulfureux, et forme du sulfate d'antimoine.

L'acide chlorhydrique n'agit que faiblement sur l'antimoine.

L'eau régale est le dissolvant ordinaire de l'antimoine : lorsqu'elle se trouve en excès par rapport au métal, il se forme du perchlorure d'antimoine : Sb^2Cl^5; si c'est au contraire le métal qui prédomine, il se produit du protochlorure : Sb^2Cl^3.

Préparation de l'antimoine pur.

L'antimoine connu dans le commerce sous le nom de *régule d'antimoine* n'est pas pur ; il contient du soufre, du fer, du plomb , et principalement de l'arsenic dont la séparation est toujours difficile.

Pour enlever l'arsenic, le procédé le plus simple consiste à transformer l'arsenic et l'antimoine en arséniate de soude, et en antimoniate de soude neutre et anhydre ; le premier de ces sels peut être enlevé au moyen de l'eau chaude qui le dissout, tandis que l'antimoniate de soude est insoluble.

Pour oxyder l'antimoine et l'arsenic, on peut chauffer dans un creuset de Hesse, un mélange de 1 partie d'antimoine, 1 partie 1/4 de nitre, et 1/2 partie de carbonate de potasse , ou mieux de carbonate de soude anhydre.

La matière, après avoir été maintenue au rouge pendant une heure environ, est retirée du creuset pendant qu'elle est encore chaude. On la pulvérise après son refroidissement , et on la soumet à l'action de l'eau bouillante qui enlève les sels solubles. Le précipité insoluble doit être parfaitement lavé. Il consiste en antimoniate de soude. On en retire l'antimoine en le faisant fondre dans un creuset avec la moitié de son poids de tartre. (M. Wœhler.)

L'antimoine ainsi préparé retient du potassium dont on se débarrasse en traitant le métal, réduit en poudre fine, par de l'eau jusqu'à ce qu'elle ne soit plus alcaline ; la poudre métallique est ensuite fondue en culot.

On pourrait obtenir aussi l'antimoine pur en réduisant par le charbon ou l'hydrogène l'acide antimonique ou l'oxyde d'antimoine.

On peut purifier l'antimoine en chauffant au rouge, dans un creuset de terre , 16 parties d'antimoine du commerce réduit en poudre grossière, avec 1 partie de sulfure d'antimoine naturel, et 2 parties de carbonate de soude sec. Le culot d'antimoine, séparé des scories, est fondu de nouveau avec du carbonate de soude, et maintenu pendant deux heures en fusion avec ce sel. Ce procédé de purification de l'antimoine est fondé sur la propriété que possède le sulfure d'arsenic, de s'unir au sulfure de sodium produit par la réaction du sulfure d'antimoine sur le carbonate de soude. (M. Liebig.)

On prépare encore l'antimoine à l'état de pureté, par le procédé suivant :

On fait fondre au rouge, dans un creuset de terre surmonté de son couvercle, un mélange de 100 parties de sulfure d'antimoine, 42 parties de limaille de fer, 10 parties de sulfate de soude anhydre , et 2 parties de charbon de bois. Le sulfate de soude est ramené par le charbon à l'état de sulfure de sodium, dans lequel se dissolvent les sulfures d'ar-

senic et de fer, tandis que l'antimoine réduit occupe le fond du creuset. Comme ce métal retient encore une petite quantité de sulfure d'antimoine, il faut le fondre une seconde fois avec du carbonate de soude.

(M. Berthier.)

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'OXYGÈNE.

Sous-oxyde d'antimoine. . . . . Sb^3O^2 ;
Protoxyde d'antimoine . . . . Sb^2O^3 ;
Acide antimonique . . . . Sb^2O^5 ;
Antimoniate de protoxyde d'antimoine. . Sb^2O^3,Sb^2O^5.

SOUS-OXYDE D'ANTIMOINE. Sb^3O^2.

Cet oxyde se forme à la surface de l'antimoine exposé pendant un certain temps à l'air humide ; on l'a aussi obtenu, en décomposant l'eau au moyen d'une pile dont le pôle positif était de l'antimoine. (Berzelius.)

On peut préparer le sous-oxyde d'antimoine pur, d'une composition correspondante à la formule Sb^3O^2, en décomposant une dissolution concentrée d'émétique par une pile de Grove ou de Bunsen. L'eau, en se décomposant, produit un dégagement abondant d'hydrogène, et il se dépose au pôle positif une poudre noire de sous-oxyde d'antimoine. (M. Marchand.)

Ce composé, lavé à l'eau bouillante et desséché à la température ordinaire, acquiert sous le brunissoir un éclat métallique. Il est attaqué par l'acide chlorhydrique qui forme du protochlorure d'antimoine et met de l'antimoine en liberté.

La chaleur le transforme en un mélange d'antimoine et de protoxyde d'antimoine : $3(Sb^3O^2) = 5Sb + 2(Sb^2O^3)$.

PROTOXYDE D'ANTIMOINE. Sb^2O^3.

Sb^2.	1612,90	84,31
O^3.	300,00	15,69
	1912,90	100,00

L'oxyde d'antimoine anhydre est d'un blanc perlé; il cristallise sous deux formes incompatibles, dont l'une est l'octaèdre régulier, et l'autre appartient au système prismatique; il est isomorphe avec l'acide arsénieux qui présente, comme on sait, le même phénomène de dimorphisme. (M. Wœhler.)

Lorsqu'on verse peu à peu une dissolution acide de protochlorure d'antimoine dans une dissolution bouillante de carbonate de soude, en ayant soin de laisser ce dernier sel en excès, la liqueur dépose par le

refroidissement un précipité formé de petits cristaux prismatiques de protoxyde d'antimoine. Si l'on ajoute de l'eau à une dissolution de protochlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre, on obtient, par un refroidissement lent, des cristaux octaédriques assez volumineux de protoxyde d'antimoine. (M. Mitscherlich.)

La densité de l'oxyde d'antimoine est 5,56. Il devient jaune par l'action de la chaleur et reprend sa couleur ordinaire par le refroidissement; il entre en fusion à la chaleur rouge, et se volatilise ensuite en totalité; ses vapeurs en se condensant forment de longues aiguilles satinées.

Il est indécomposable par la chaleur : calciné au contact de l'air, il se change en antimoniate d'antimoine; le charbon et l'hydrogène le réduisent à une température peu élevée.

Le cyanure de potassium, fondu avec l'oxyde d'antimoine, produit du cyanate de potasse, et ramène l'antimoine à l'état métallique. (M. Liebig.)

L'oxyde d'antimoine hydraté a pour formule : Sb^2O^3,HO. Il se dissout très facilement dans les alcalis, même étendus d'eau, et forme de véritables sels auxquels on pourrait donner le nom d'*antimonites*. Ces sels ont peu de stabilité, et se décomposent souvent par une simple évaporation en laissant déposer de l'oxyde d'antimoine anhydre. L'oxyde d'antimoine se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante. (M. Capitaine.)

Il existe probablement plusieurs hydrates d'oxyde d'antimoine ayant des propriétés chimiques différentes ; en effet, le protoxyde, obtenu en décomposant le protochlorure d'antimoine par le carbonate de potasse, se dissout très facilement dans les alcalis ; tandis que l'oxyde préparé avec l'ammoniaque est presque insoluble dans la potasse ou la soude. (Fremy.)

Les alcalis chauffés avec l'oxyde d'antimoine le transforment en acide antimonique et se combinent avec cet acide.

État naturel.

Le protoxyde d'antimoine se rencontre dans la nature ; on l'a trouvé en Bohême, sous la forme de cristaux blancs et brillants. Il accompagne aussi quelquefois l'oxysulfure d'antimoine.

Préparation.

Le protoxyde d'antimoine prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° En calcinant l'antimoine au contact de l'air ; il se forme du protoxyde d'antimoine qui cristallise en aiguilles, appelées depuis longtemps *fleurs argentines d'antimoine*. Pour produire l'oxyde d'antimoine par cette méthode, on introduit de l'antimoine dans un creuset de Hesse, surmonté d'un second creuset renversé et au fond duquel on a pratiqué

un trou ; le creuset inférieur est porté à la température du rouge-cerise; il s'établit dans l'intérieur des deux creusets un courant d'air qui détermine assez rapidement l'oxydation du métal, et l'on trouve les parois du creuset supérieur tapissées de longues aiguilles de protoxyde d'antimoine.

2° En décomposant la vapeur d'eau par l'antimoine porté à une température rouge.

3° En traitant l'antimoine par l'acide azotique concentré; dans ce cas, le protoxyde d'antimoine contient toujours de l'antimoniate d'antimoine.

4° En grillant à l'air le sulfure d'antimoine.

5° En décomposant du protochlorure d'antimoine par un carbonate alcalin ou par l'ammoniaque : l'oxyde que l'on obtient par cette méthode est hydraté.

ACIDE ANTIMONIQUE. Sb^2O^5.

Sb^2	1612,90	76,37
O^5	500,00	23,63
	2112,90	100,00

L'acide antimonique anhydre est d'un jaune pâle ; son hydrate est blanc ; il est légèrement soluble dans l'eau ; la présence d'un acide énergique, comme l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, le rend insoluble. Soumis à l'action de la chaleur, il dégage de l'oxygène et se transforme en antimoniate de protoxyde d'antimoine (acide antimonieux).

Lorsqu'il est hydraté, il rougit le tournesol, et se dissout lentement à froid dans la potasse et l'ammoniaque ; cette dissolution est au contraire très rapide sous l'influence de la chaleur. Il décompose les carbonates alcalins par voie sèche.

On l'obtient à l'état d'hydrate : 1° en traitant l'antimoine par de l'eau régale contenant un excès d'acide azotique ; 2° en versant dans l'eau le perchlorure d'antimoine : $Sb^2Cl^5 + 5HO = Sb^2O^5 + 5HCl$; 3° en décomposant l'antimoniate de potasse par un acide.

L'hydrate d'acide antimonique, préparé par les deux dernières méthodes, a pour composition : $Sb^2O^5,4HO$.

De nouvelles recherches entreprises récemment sur l'acide antimonique démontrent que cet acide peut, de même que l'acide stannique, exister sous deux modifications différentes, et former deux classes de sels qui diffèrent entre elles par leurs propriétés et leur composition (1).

On a conservé le nom d'*acide antimonique* à l'acide qui se produit en attaquant l'antimoine par l'acide azotique ou en décomposant un anti-

(1) Fremy, *Recherches sur les antimoniates.*

moniate par un acide : tandis que l'acide qui provient de la décomposition du perchlorure d'antimoine par l'eau a reçu le nom d'*acide méta-antimonique*.

Ces deux acides ne diffèrent que par de l'eau d'hydratation ; aussi l'acide méta-antimonique se transforme-t-il en acide antimonique sous les influences les plus faibles.

ANTIMONIATES ET MÉTA-ANTIMONIATES.

Nous avons établi précédemment que l'acide stannique et l'acide méta-stannique n'ont pas la même capacité de saturation ; il existe une différence semblable entre les acides antimonique et méta-antimonique.

Les antimoniates neutres sont représentés d'une manière générale par la formule MO,Sb^2O^5, tandis que les méta-antimoniates neutres ont pour formule générale : $(MO)^2,Sb^2O^5$. L'acide antimonique est donc monobasique, tandis que l'acide méta-antimonique est bibasique.

On peut transformer un antimoniate en méta-antimoniate, en le calcinant avec un excès d'alcali, et réciproquement un méta-antimoniate se change en antimoniate lorsqu'on lui enlève 1 équivalent de base.

Les acides antimonique et méta-antimonique peuvent former, avec les bases, des sels acides qui sont représentés par les formules suivantes :



$MO,(Sb^2O^5)^2$ — Antimoniates acides.

MO,Sb^2O^5. — Méta-antimoniates acides.

Les méta-antimoniates acides sont donc isomériques avec les antimoniates neutres ; ce rapprochement est important à établir, et fait comprendre avec quelle facilité un méta-antimoniate acide peut se transformer en antimoniate neutre.

Quant aux propriétés distinctives de ces deux classes de sels, nous dirons que les méta-antimoniates de potasse, de soude et d'ammoniaque, sont cristallins, tandis que les antimoniates correspondants sont gélatineux et incristallisables, et que les méta-antimoniates solubles forment dans les sels de soude un précipité de méta-antimoniate de soude à peine soluble, tandis que les antimoniates ne précipitent pas les sels de soude.

ANTIMONIATE DE POTASSE. $KO,Sb^2O^5,5HO$.

KO	588,93	21,79
Sb^2O^5.	2112,90	78,21
	2701,83	100,00

Ce sel est blanc ; sa réaction est alcaline, sa saveur est métallique et désagréable. Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il prend l'aspect

d'une masse molle et visqueuse qui se dissout lentement ; cette dissolution, soumise à l'évaporation, laisse un résidu gommeux d'antimoniate de potasse qui ne présente aucune apparence de cristallisation.

En desséchant l'antimoniate de potasse à la température de 160°, ce sel perd 2 équivalents d'eau, et se transforme en un hydrate représenté par $KO,Sb^2O^5,3HO$, qui est complétement insoluble dans l'eau froide ; à une température plus élevée, l'antimoniate de potasse devient anhydre.

Si l'on fait bouillir avec de l'eau, pendant une demi-heure environ, l'antimoniate de potasse anhydre ou l'antimoniate à 3 équivalents d'eau, ces deux sels se transforment en antimoniate à 5 équivalents d'eau, et redeviennent alors complétement solubles dans l'eau.

Il est possible de reproduire ce phénomène un certain nombre de fois ; mais on ne peut éviter en même temps la production d'une certaine quantité de bi-antimoniate de potasse qui est insoluble.

L'antimoniate de potasse est précipité de sa dissolution sous la forme d'une masse blanche et gélatineuse par plusieurs sels alcalins, et surtout par les sels ammoniacaux. Les sels de soude en dissolution concentrée forment un précipité semblable qui se dissout facilement dans l'eau.

Préparation.

On prépare l'antimoniate de potasse en chauffant dans un creuset de terre 1 partie d'antimoine métallique avec 4 parties de nitre. Il se forme une masse blanche composée principalement d'antimoniate de potasse anhydre, et qui retient des traces de nitre et d'azotite de potasse non décomposés ; on la pulvérise et on la lave à l'eau tiède pour enlever le nitre et l'azotite de potasse, puis on la fait bouillir pendant une heure ou deux avec de l'eau, afin de transformer l'antimoniate anhydre insoluble en antimoniate à 5 équivalents d'eau qui est soluble.

La masse blanche, qui paraissait d'abord insoluble, se dissout pour la plus grande partie ; il ne reste en suspension dans la liqueur qu'une petite quantité de bi-antimoniate de potasse.

BI-ANTIMONIATE DE POTASSE. $KO,(Sb^2O^5)^2$.

Ce sel est blanc, cristallin, complétement insoluble dans l'eau ; chauffé avec un excès de potasse, il se transforme en sel neutre ; il se dissout à chaud dans l'antimoniate neutre de potasse, et se dépose par le refroidissement sous la forme d'un précipité blanc cristallin. On l'obtient en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'antimoniate neutre de potasse.

Le bi-antimoniate de potasse est employé en médecine ; il était connu autrefois sous le nom d'*antimoine diaphorétique lavé*.

Les antimoniates de soude correspondent par leur composition aux deux antimoniates de potasse.

L'ammoniaque se combine aussi en deux proportions avec l'acide antimonique ; ces sels sont insolubles dans l'eau.

Les autres antimoniates sont insolubles, et se préparent par double décomposition.

ANTIMONIATE D'ANTIMOINE. Sb^2O^3,Sb^2O^5.

Sb^4	3225,80	80,13
O^8	800,00	19,87
	4025,80	100,00

L'antimoniate d'antimoine est blanc, infusible, fixe, indécomposable par la chaleur, légèrement soluble dans l'eau bouillante qui le laisse déposer par le refroidissement. (M. Capitaine.)

Ce corps a été considéré pendant longtemps comme un acide que l'on appelait *acide antimonieux*, et qu'on représentait par la formule : Sb^2O^4. Mais on a démontré ensuite que ce composé est un antimoniate d'antimoine ; lorsqu'on le fait bouillir avec du bitartrate de potasse, il se forme de l'émétique et de l'acide antimonique qui reste en suspension dans la liqueur. (M. Mitscherlich.)

Les dissolutions alcalines, même très faibles, en séparent de l'oxyde d'antimoine, et produisent des antimoniates solubles.

Préparation.

On prépare l'antimoniate d'antimoine : 1° en soumettant l'acide antimonique à l'action de la chaleur jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxygène ; 2° en attaquant l'antimoine en poudre par un excès d'acide azotique ; 3° en soumettant à un grillage prolongé le protoxyde ou le sulfure d'antimoine.

ANTIMONIATE DE PLOMB.

Ce composé, préparé par double décomposition, est un précipité blanc, caillebotté, complétement insoluble dans l'eau. Soumis à l'action de la chaleur, il se déshydrate et devient jaune. On peut l'obtenir en combinant directement l'acide antimonique et l'oxyde de plomb par voie de fusion.

L'antimoniate de plomb, connu sous le nom de *jaune de Naples*, est employé comme couleur à l'huile et comme couleur vitrifiable.

MÉTA-ANTIMONIATE NEUTRE DE POTASSE. $(KO)^2,Sb^2O^5$.

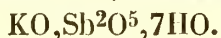
2KO	1177,86	35,79
Sb^2O^5.	2112,90	64,21
	3290,76	100,00

Ce sel est blanc, cristallin, très soluble dans l'eau, et même déliquescent. Sa réaction est très alcaline ; il se dissout à chaud sans se décomposer dans une liqueur qui contient de la potasse en excès ; mais lorsqu'on le traite par l'eau froide ou par l'alcool, il se dédouble en méta-antimoniate acide et en potasse. La dissolution aqueuse de ce sel doit donc être considérée comme un mélange de potasse et de méta-antimoniate de potasse ; aussi lorsqu'on verse un sel de soude dans cette dissolution, on obtient au bout de quelques instants, et surtout par l'agitation, un précipité cristallin de biméta-antimoniate de soude qui est insoluble dans l'eau froide.

Préparation.

On prépare le méta-antimoniate neutre de potasse en fondant au creuset d'argent de l'acide antimonique ou l'antimoniate neutre de potasse, avec un grand excès de potasse : la masse reprise par une petite quantité d'eau, et soumise à l'évaporation dans le vide, donne des cristaux de méta-antimoniate de potasse.

BIMÉTA-ANTIMONIATE DE POTASSE (ANTIMONIATE DE POTASSE GRENU).



$KO,Sb^2O^5,7HO$.

KO	588,93	16,88
Sb^2O^5.	2112,90	60,55
7HO	787,50	22,57
	3489,33	100,00

Ce sel est appelé quelquefois *antimoniate de potasse grenu*.

Il est blanc ; son aspect est cristallin ; il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau à 45 ou 50°. Une ébullition de quelques instants ou le contact prolongé avec l'eau froide le transforment en antimoniate neutre.

C'est ce sel que l'on emploie comme réactif de la soude ; lorsqu'on introduit en effet, dans sa dissolution, une petite quantité d'un sel de soude, il se forme aussitôt un précipité cristallin de biméta-antimoniate de soude : le biméta-antimoniate de potasse se transformant dans son contact avec l'eau en antimoniate de potasse qui ne précipite plus les sels

de soude, lorsqu'on se propose de caractériser un sel de soude au moyen de ce réactif, on doit le dissoudre dans l'eau froide, et même n'opérer sa dissolution qu'au moment où l'essai doit être fait.

Le biméta-antimoniate de potasse, soumis à l'action de la chaleur, perd d'abord 2 équivalents d'eau, et se transforme en antimoniate de potasse, qui, sous l'influence d'une dessiccation prolongée, se change en antimoniate anhydre insoluble dans l'eau.

Préparation. — Usages.

Le biméta-antimoniate de potasse étant un réactif précieux pour l'analyse, nous donnerons quelques détails sur sa préparation.

On commence par préparer de l'antimoniate de potasse neutre et anhydre, en chauffant dans un creuset 1 partie d'antimoine avec 4 parties de nitre. La masse est lavée à l'eau tiède pour enlever l'azotate et l'azotite de potasse; puis on la fait bouillir dans l'eau pendant une heure environ, jusqu'à ce qu'elle soit presque complétement dissoute.

On filtre la liqueur pour séparer le bi-antimoniate insoluble qui reste en suspension, et on l'évapore dans une capsule d'argent ou de platine; lorsqu'elle a atteint une consistance presque sirupeuse, et que l'antimoniate de potasse gommeux commence à se déposer, et à former une pellicule à la surface du liquide, on y ajoute plusieurs fragments de potasse caustique, afin de transformer l'antimoniate en méta-antimoniate, et l'on continue à évaporer en refroidissant de temps en temps une goutte ou deux de la liqueur sur une lame de verre. Quand elle commence à cristalliser, on retire la capsule du feu, et on la laisse refroidir; il se forme, au bout de quelques instants, un dépôt cristallin très abondant, qui est un mélange de méta-antimoniate de potasse neutre et de biméta-antimoniate de potasse. On décante la liqueur alcaline, et l'on dessèche le sel sur des doubles de papier, ou mieux sur de la porcelaine dégourdie.

Pour faire usage de ce réactif, on en prend 5 ou 6 grammes que l'on introduit dans un verre à expériences; on verse sur ce sel 10 à 15 grammes d'eau froide, afin de dissoudre l'excès de potasse que le sel peut retenir, et de décomposer le méta-antimoniate neutre en sel acide qui est peu soluble dans l'eau froide; on décante la liqueur, et on lave à trois ou quatre reprises le biméta-antimoniate.

Ces derniers lavages doivent être faits assez rapidement pour dissoudre le moins possible de biméta-antimoniate de potasse; lorsqu'on s'est assuré que la potasse en excès a été enlevée, on laisse le sel acide en contact avec l'eau, pendant quelques minutes; on filtre la liqueur qui est toujours un peu trouble, et l'on peut s'en servir pour reconnaître des quantités très faibles d'un sel de soude.

Le réactif, préparé comme il vient d'être dit, accuse dans une liqueur moins de 1/300 de soude ; si le précipité de biméta-antimoniate de soude ne se produit pas instantanément, c'est que le sel de potasse est encore alcalin, ou que la dissolution contient des sels de potasse qui retardent la précipitation. On doit alors conserver la liqueur pendant quelques instants ; le précipité ne tarde pas à se déposer. (FREMY.)

On peut préparer l'antimoniate de potasse grenu en précipitant du protochlorure d'antimoine par un excès de potasse de manière à redissoudre le précipité, et ajoutant à la dissolution du permanganate de potasse jusqu'à ce qu'elle prenne une légère teinte rose. La liqueur filtrée et évaporée donne des cristaux d'antimoniate de potasse grenu. (M. A. Reynoso.)

D'après M. Hefter, le biméta-antimoniate de potasse aurait pour formule : $KO,HO + 12(KO,Sb^2O^5,7HO)$.

MÉTA-ANTIMONIATES DE SOUDE.

Le méta-antimoniate neutre de soude : $(NaO)^2,Sb^2O^5$, est peu connu ; lorsqu'on met de l'acide méta-antimonique en présence de la soude, ou que l'on mélange du méta-antimoniate de potasse avec un sel de soude, le corps qui se dépose aussitôt est du biméta-antimoniate de soude, qui a pour formule : $NaO,Sb^2O^5,7HO$.

Ce sel est à peine soluble dans l'eau froide ; il se dissout sensiblement dans l'eau bouillante. Lorsqu'on le chauffe, il se déshydrate, et devient complétement insoluble.

MÉTA-ANTIMONIATES D'AMMONIAQUE.

Quand on décompose par l'eau le perchlorure d'antimoine et qu'on met l'acide méta-antimonique provenant de cette décomposition, en contact avec de l'ammoniaque liquide, on reconnaît au bout de quelques jours qu'une partie de l'acide antimonique est entrée en dissolution dans l'ammoniaque et a formé un méta-antimoniate neutre d'ammoniaque qui est soluble dans l'eau.

Si l'on verse dans cette dissolution quelques gouttes d'alcool, le sel neutre se décompose, et il se précipite un biméta-antimoniate d'ammoniaque qui a pour formule : $(AzH^3,HO),Sb^2O^5,6HO$.

Ce sel, qui correspond aux biméta-antimoniates de potasse et de soude, est légèrement soluble et précipite les sels de soude de leurs dissolutions, comme le biméta-antimoniate de potasse.

Il éprouve spontanément une modification remarquable. Si on le conserve pendant quelques jours, même dans des flacons hermétiquement

fermés, il perd peu à peu son aspect cristallin, devient farineux et légèrement humide ; en le mettant en contact avec l'eau, on reconnaît qu'il est complétement insoluble dans ce liquide. Exposé à l'air, il perd 2 équivalents d'eau, et en l'analysant dans cet état, on lui trouve pour formule : $AzH^3,HO,Sb^2O^5,4HO$. Il s'est transformé spontanément en un nouveau sel qui est un antimoniate neutre d'ammoniaque.

Cette modification, qui ne se produit qu'au bout de plusieurs jours à la température ordinaire, s'opère instantanément sous l'influence de la chaleur ; on voit le méta-antimoniate d'ammoniaque, qui est soluble, se transformer en antimoniate d'ammoniaque insoluble, sans dégager de traces d'ammoniaque.

Aussi lorsqu'on fait bouillir de l'acide méta-antimonique avec de l'ammoniaque, n'obtient-on pas de sel soluble, parce que sous l'influence de la chaleur le seul composé qui puisse prendre naissance est l'antimoniate d'ammoniaque, qui est insoluble dans l'eau.

Les autres méta-antimoniates sont insolubles, et s'obtiennent par double décomposition.

COMBINAISON DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE.

Lorsque l'antimoine se trouve en présence de l'hydrogène, à l'état naissant, ces deux corps s'unissent et forment une combinaison gazeuse qui présente une certaine analogie avec l'hydrogène arsénié.

Si l'on verse quelques gouttes d'un sel d'antimoine, par exemple d'émétique (tartrate de potasse et d'antimoine), dans un flacon qui dégage de l'hydrogène, on produit un gaz qui brûle avec une flamme jaune en laissant déposer de l'oxyde d'antimoine. Un corps froid introduit dans cette flamme se recouvre d'un dépôt noir d'antimoine métallique ; on peut ainsi obtenir des taches noires miroitantes sur une soucoupe de porcelaine.

Ce gaz, en passant à travers un tube incandescent, donne un anneau miroitant d'antimoine métallique.

Les deux caractères précédents appartiennent aussi à l'hydrogène arsénié ; mais on distingue facilement les dépôts d'antimoine parce qu'ils sont beaucoup moins volatils que les dépôts d'arsenic : de plus, en les traitant par l'eau régale, on obtient une dissolution dans laquelle on constate les caractères des sels d'antimoine.

L'hydrogène antimonié paraît être inodore ; il est insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines ; il forme dans les dissolutions des sels d'argent ou de mercure des précipités qui contiennent de l'argent ou du mercure et de l'antimoine, à l'état métallique.

L'hydrogène antimonié n'a jamais été débarrassé complétement d'hy-

drogène : sa composition est inconnue ; il est probable qu'elle correspond à celle de l'hydrogène arsénié.

On prépare l'hydrogène antimonié en traitant par l'acide chlorhydrique un alliage de 2 parties de zinc et de 1 partie d'antimoine. Lorsque cet alliage renferme une plus grande quantité d'antimoine, il se dissout plus difficilement et produit plus d'hydrogène libre. Un alliage formé de parties égales des deux métaux ne produit presque que de l'hydrogène pur. (M. Capitaine.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ANTIMOINE.

Les sels d'antimoine se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité blanc d'oxyde d'antimoine hydraté, soluble dans un grand excès d'alcali.

Ammoniaque. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Précipité blanc d'oxyde d'antimoine hydraté, insoluble dans un excès de précipitant ; il se produit en même temps un dégagement d'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, qui paraît uniquement dû à l'action de l'eau, car il ne se forme pas dans des liqueurs concentrées.

Cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Tannin. — Précipité blanc.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité jaune rougeâtre, soluble dans un excès de sulfhydrate. Ce réactif est le plus généralement employé pour caractériser l'antimoine.

Acide sulfhydrique. — Précipité jaune rougeâtre, qui se forme même dans les liqueurs acides.

Une lame de zinc ou de fer précipite l'antimoine de ses dissolutions sous la forme d'une poudre noire.

Les sels d'antimoine ont tous une réaction acide. Ils sont en général décomposés par l'eau. Les acides, et particulièrement les acides chlorhydrique, tartrique, acétique, et diverses matières organiques, s'opposent à cette décomposition. Tous les sels d'antimoine sont vomitifs et vénéneux à faible dose.

L'antimoine est ordinairement précipité de ses dissolutions à l'état de sulfure au moyen de l'acide sulfhydrique. On dose ensuite l'antimoine en déterminant directement par l'analyse la composition du sulfure ainsi obtenu.

PROTOCHLORURE D'ANTIMOINE. Sb^2Cl^3.

Sb^2	1612,90	54,81
Cl^3.	1329,60	45,19
	2942,50	100,00

Le protochlorure d'antimoine était connu autrefois sous le nom de *beurre d'antimoine*, à cause de sa consistance butyreuse; à l'état anhydre, il cristallise en tétraèdres incolores qui entrent en fusion à 72° et se volatilisent à 230° (M. Capitaine). Sa densité de vapeur est 8,10.

Le protochlorure d'antimoine est déliquescent, soluble sans décomposition dans une petite quantité d'eau, et surtout dans une liqueur acide; mais lorsqu'on étend d'eau cette dissolution, elle se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et un oxychlorure insoluble que l'on appelait autrefois *poudre d'Algaroth*, et qui a pour formule : $Sb^2Cl^3,(Sb^2O^3)^2,HO$.

En traitant par l'eau chaude le chlorure d'antimoine dissous dans l'acide chlorhydrique, on obtient des cristaux denses et brillants qui se déposent par le refroidissement de la liqueur, et qui ont pour formule : $Sb^2Cl^3,5Sb^2O^3$. (M. Péligot.)

Ces deux oxychlorures d'antimoine se transforment en oxyde d'antimoine par des lavages prolongés.

La dissolution de protochlorure d'antimoine n'est plus troublée par l'eau, quand on y ajoute de l'acide tartrique.

Le chlorure d'antimoine se combine avec l'acide chlorhydrique, et forme un chlorhydrate de chlorure d'antimoine que l'on nommait autrefois *beurre d'antimoine liquide*.

L'acide azotique transforme rapidement le chlorure d'antimoine en acide antimonique ou en antimoniate d'antimoine.

Le chlorure d'antimoine anhydre absorbe l'ammoniaque, et forme un composé qui a pour formule : Sb^2Cl^3,AzH^3.

Il produit des chlorures doubles en se combinant avec plusieurs chlorures métalliques, et particulièrement avec les chlorures des métaux alcalins et avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Ces composés ont pour formule générale $(MCl)^3,Sb^2Cl^3$. Le chlorure de potassium forme avec le chlorure d'antimoine les deux composés $(KCl)^3,Sb^2Cl^3$ et $(KCl)^2,Sb^2Cl^3$.

Préparation.

On obtient le protochlorure d'antimoine :

1° En distillant 1 partie d'antimoine avec 2 parties de bichlorure de mercure.

2° En dissolvant le sulfure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique : $Sb^2S^3 + 3HCl = Sb^2Cl^3 + 3HS$.

3° En attaquant l'antimoine par une eau régale formée de 1 partie d'acide azotique et 4 parties d'acide chlorhydrique, évaporant la dissolution à sec et distillant le résidu.

4° En distillant un mélange de sel marin et de sulfate d'antimoine.

5° En faisant passer du chlore sur l'antimoine ou le sulfure d'antimoine en excès.

Usages.

Le chlorure d'antimoine est employé en médecine comme caustique; il peut servir à cautériser les morsures des chiens enragés.

Les armuriers s'en servent pour bronzer les canons de fusil : le fer décompose le chlorure d'antimoine; il se forme à la surface de l'arme une couche brune d'antimoine métallique, qui préserve le fer d'une oxydation ultérieure.

PERCHLORURE D'ANTIMOINE. Sb^2Cl^5.

Sb^2	1612,90	42,12
Cl^5	2216,00	57,88
	3828,90	100,00

Ce composé correspond à l'acide antimonique; il est incolore ou légèrement jaunâtre, liquide et très volatil; il répand à l'air des fumées blanches et suffocantes. L'eau le transforme d'abord en un hydrate cristallin, et le décompose ensuite en acide chlorhydrique et en acide antimonique : $Sb^2Cl^5 + 5HO = Sb^2O^5 + 5HCl$.

Le perchlorure d'antimoine s'unit à l'ammoniaque et à l'hydrogène phosphoré et forme ainsi des composés solides, d'un brun rouge.

Le sulfure d'antimoine, traité à chaud par le chlore sec, se change en un composé qui a pour formule : $Sb^2Cl^5,3SCl$. Ce corps est blanc, pulvérulent et se décompose à 300° en chlore, en chlorure de soufre et en protochlorure d'antimoine. (M. H. Rose.)

Le perchlorure d'antimoine absorbe l'acide sulfhydrique à la température ordinaire et se transforme en une masse solide, blanche, cristalline, dont la composition est représentée par $SbCl^3S^2$. Cette combinaison correspond au chlorosulfure de phosphore $PhCl^3S^2$; elle fond à une température peu élevée et se décompose ensuite en soufre et en protochlorure d'antimoine; l'action de l'eau la transforme en un mélange de soufre et d'oxychlorure d'antimoine. Le chlorosulfure d'antimoine, traité par une dissolution aqueuse d'acide tartrique, produit du sulfure d'antimoine hydraté, d'un jaune orangé, qui est mêlé d'une certaine quantité d'oxyde d'antimoine. (M. Cloëz.)

L'acide cyanhydrique forme avec le perchlorure d'antimoine un com-

posé blanc, cristallin, volatil, représenté par $Sb^2Cl^5,(HCy)^3$. Le chlorure de cyanogène se combine aussi avec le perchlorure d'antimoine. (M. Klein.)

Préparation.

On prépare le perchlorure d'antimoine en chauffant l'antimoine réduit en petits fragments dans un courant de chlore sec et en excès. On se sert d'un appareil semblable à celui qui a été indiqué pour la préparation des chlorures de phosphore (pl. XV, fig. 5).

Pour débarrasser le perchlorure d'antimoine de l'excès de chlore qu'il tient en dissolution, on le distille dans une cornue de verre bien sèche, et l'on rejette les premiers produits de la distillation, qui entraînent le chlore libre.

BROMURE, IODURE, FLUORURE D'ANTIMOINE.

Le *bromure d'antimoine* a la plus grande analogie avec le chlorure. On le prépare en unissant directement le brôme et l'antimoine. Ce métal brûle dans la vapeur de brôme comme dans le chlore, et produit un protobromure, Sb^2Br^3, qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 90°, volatiles à 270°, déliquescentes, et se décomposant en un oxybromure par l'action d'un excès d'eau. (Sérullas.)

Le *proto-iodure d'antimoine* est d'un rouge foncé; il se décompose au contact de l'eau en acide iodhydrique et en oxy-iodure d'antimoine.

On connaît un oxy-iodure d'antimoine $Sb^2I^3,5Sb^2O^3$ qui se précipite sous la forme de paillettes cristallines d'un jaune d'or, quand on verse une dissolution alcoolique d'iode dans une dissolution d'émétique contenant un excès d'acide tartrique.

Le sulfure d'antimoine se combine directement avec l'iodure et forme un composé rouge, volatil, que l'eau décompose en acide iodhydrique et en un mélange de soufre et d'oxyde d'antimoine.

Le *fluorure d'antimoine*, Sb^2Fl^3, obtenu en dissolvant le protoxyde d'antimoine dans l'acide fluorhydrique, se présente en cristaux incolores, solubles dans l'eau sans décomposition.

Les combinaisons de l'antimoine avec le brôme, l'iode et le fluor, qui correspondent au perchlorure Sb^2Cl^5, n'ont pas été examinées.

SULFURES D'ANTIMOINE.

Il existe deux sulfures d'antimoine : l'un correspond au protoxyde d'antimoine, il a pour formule Sb^2S^3; l'autre correspond à l'acide antimonique, il est représenté par Sb^2S^5.

On a signalé en outre un troisième sulfure d'antimoine, ayant pour formule : SbS. (M. H. Rose.)

PROTOSULFURE D'ANTIMOINE. Sb^2S^3.

Sb^2	1612,90	72,88
S^3.	600,00	27,12
	2212,90	100,00

Le protosulfure d'antimoine est le minerai d'antimoine le plus abondant. Il est d'un gris bleuâtre, métallique, éclatant, lamelleux, fragile et assez tendre. Il cristallise en prismes tétraèdres ou en aiguilles. Sa densité est 4,62. Il a ordinairement pour gangues le quartz, le sulfate de baryte, la pyrite de fer; il renferme souvent de petites quantités d'arsenic qu'il est important de séparer quand on se sert du sulfure d'antimoine pour des préparations pharmaceutiques.

Le protosulfure d'antimoine est très fusible, et peut fondre à la flamme d'une bougie; on profite de cette fusibilité pour le débarrasser de sa gangue; il est volatil, et peut être distillé dans un courant d'azote ou d'acide carbonique.

Il se grille très facilement, et se transforme en oxyde et en oxysulfure, sans produire de sulfate.

Le charbon le décompose à la chaleur blanche en sulfure de carbone, qui se dégage, et en antimoine métallique, qui retient encore du soufre. Il est complétement désulfuré par l'hydrogène à la chaleur rouge; mais une petite quantité d'antimoine passe à l'état d'hydrogène antimonié.

Le fer, le cuivre et plusieurs autres métaux décomposent ce sulfure, et en éliminent de l'antimoine métallique, avec lequel ils se combinent en partie.

Les oxydes l'attaquent facilement. L'acide chlorhydrique concentré le dissout sous l'influence d'une faible chaleur, en produisant de l'acide sulfhydrique : c'est ainsi que l'on prépare ordinairement l'acide sulfhydrique pur dans les laboratoires.

Les alcalis et les carbonates alcalins décomposent le sulfure d'antimoine par voie humide ou par voie sèche; il se produit ainsi un sulfure alcalin et du protoxyde d'antimoine qui se combine avec l'alcali employé : $Sb^2S^3 + 4KO = KO,Sb^2O^3 + 3KS$. Comme le sulfure d'antimoine peut se combiner avec les sulfures alcalins, dans la réaction précédente une partie du sulfure d'antimoine non décomposé s'unit au sulfure de potassium pour former un sulfosel.

Le sulfure d'antimoine fondu avec le cyanure de potassium donne du sulfocyanure de potassium $KCyS^2$, et un culot d'antimoine métallique.

Le nitre attaque vivement le sulfure d'antimoine au rouge sombre; il se forme de l'antimoniate et du sulfate de potasse.

Le protosulfure d'antimoine peut dissoudre par voie de fusion jusqu'à 13 1/2 pour 100 d'antimoine métallique; ce métal cristallise ensuite par

un refroidissement lent ; on peut l'obtenir en cristaux penniformes en traitant la masse refroidie par l'acide chlorhydrique bouillant qui dissout le sulfure sans attaquer le métal.

Préparation.

On peut obtenir le sulfure d'antimoine hydraté, en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'un sel d'antimoine. Il se produit alors un précipité d'un beau rouge orangé. Ce sulfure est très soluble dans les sulfures alcalins et dans les alcalis, et forme des sulfosels qui sont incolores ; il se déshydrate sous l'influence d'une température peu élevée, et devient d'un gris noir métallique. Il s'altère promptement à l'air.

Le sulfure d'antimoine anhydre peut être obtenu artificiellement, en fondant au rouge un mélange de soufre et de protoxyde d'antimoine, ou de soufre et d'antimoniate de protoxyde d'antimoine ; il se dégage de l'acide sulfureux, et il se produit du protosulfure Sb^2S^3, qui cristallise en prismes réguliers d'un éclat métallique, et dont la fusibilité est moindre que celle du sulfure naturel, qui contient toujours un peu de sulfo-antimoniate de plomb. Ce dernier composé est une combinaison de sulfure de plomb et de persulfure d'antimoine, Sb^2S^5, appelé souvent *acide sulfo-antimonique;* il se comporte en effet comme un sulfacide énergique.

PERSULFURE D'ANTIMOINE. Sb^2S^5.

Sb^2	1612,90	61,72
S^5	1000,00	38,28
	2612,90	100,00

Ce composé s'obtient en faisant arriver un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution acide de perchlorure d'antimoine.

On prépare encore le persulfure d'antimoine, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution d'un antimoniate alcalin ; le précipité doit être lavé avec de l'acide chlorhydrique faible.

Le persulfure d'antimoine, se décomposant facilement par la chaleur, ne peut être préparé en fondant du soufre avec de l'antimoine ou du protosulfure d'antimoine.

Il est d'un jaune très vif quand il est hydraté ; la chaleur le déshydrate d'abord, et le décompose ensuite en soufre et en protosulfure d'antimoine.

SULFO-ANTIMONIATE DE SODIUM. $(NaS)^3,Sb^2S^5$.

Le persulfure d'antimoine se combine avec les sulfures alcalins, et joue le rôle de sulfacide. Il décompose les dissolutions bouillantes de carbonate de soude et de sulfure de sodium, et en chasse avec effervescence l'acide carbonique ou l'acide sulfhydrique. Parmi les sulfo-antimoniates, on distingue surtout celui de sodium : $(NaS)^3,Sb^2S^5$, qui est quelquefois employé en médecine. Ce sel cristallise en tétraèdres réguliers, incolores ou d'un jaune pâle, très solubles dans l'eau, décomposables par les acides qui agissent sur le sulfure de sodium, et éliminent le persulfure d'antimoine qui se précipite à l'état d'hydrate.

On prépare le sulfo-antimoniate de sodium, en faisant un mélange intime de 18 parties de protosulfure d'antimoine en poudre impalpable, 12 parties de carbonate de soude sec, 13 parties de chaux et 3 parties 1/4 de soufre. On triture ce mélange pendant une demi-heure environ, on l'introduit dans un flacon qu'on achève de remplir avec de l'eau, et l'on abandonne la liqueur à elle-même pendant deux ou trois jours, en ayant soin d'agiter de temps en temps le flacon. On filtre et l'on évapore la dissolution d'abord à feu nu, et ensuite dans le vide. On obtient bientôt des cristaux volumineux de sulfo-antimoniate de sodium, qui ont pour formule : $(NaS)^3,Sb^2S^5,18HO$.

Ce sel, traité par un acide, donne un précipité de persulfure d'antimoine hydraté très pur.

KERMÈS. — SOUFRE DORÉ D'ANTIMOINE.

On donne le nom de *kermès* à un corps d'un jaune brun, que l'on obtient en traitant par l'eau bouillante le produit de la réaction d'un alcali ou d'un carbonate alcalin sur le sulfure d'antimoine.

Le kermès est un médicament très usité; on le prépare par deux méthodes principales que nous allons décrire.

1° *Par la voie sèche.* — On fait fondre dans un creuset un mélange de 5 parties de sulfure d'antimoine et de 3 parties de carbonate de soude anhydre; la masse fondue est versée hors du creuset; on la laisse refroidir, on la pulvérise, et on la traite par 80 fois son poids d'eau bouillante : la liqueur filtrée abandonne par le refroidissement une matière pulvérulente d'un jaune brun, qui est le kermès ; le résidu peut être traité deux ou trois fois par l'eau bouillante, et donner de nouvelles quantités de kermès. Cette substance doit être lavée avec soin, desséchée à une basse température, et conservée à l'abri de la lumière dans un vase fermé; elle s'altère spontanément; une partie du sulfure d'antimoine contenu dans le kermès se décompose en oxyde d'antimoine et en soufre.

2° *Par la voie humide.* — On fait bouillir pendant trois quarts d'heure 1 partie de sulfure d'antimoine réduit en poudre très fine avec 22 1/2 parties de carbonate de soude anhydre, et 250 parties d'eau; la liqueur filtrée laisse déposer le kermès en se refroidissant. L'eau mère refroidie peut dissoudre une nouvelle quantité de sulfure d'antimoine, et produire encore du kermès.

Les eaux mères du kermès contiennent du sulfure d'antimoine, qui est maintenu en dissolution à la faveur du sulfure alcalin; traitées par un acide qui décompose le sulfure alcalin, elles laissent déposer un précipité que l'on nomme *soufre doré d'antimoine*, et qui est formé généralement par un mélange des deux sulfures d'antimoine Sb^2S^3 et Sb^2S^5. Ce précipité renferme souvent aussi de l'oxyde d'antimoine.

Théorie de la préparation du kermès.

La théorie de la préparation du kermès, qui est restée pendant longtemps fort obscure, a été établie d'une manière définitive par les recherches de Gay-Lussac, de Berzelius, de MM. Liebig, H. Rose, Henry, etc.

Le kermès est un mélange de sulfure d'antimoine et d'oxyde d'antimoine cristallisé. Les variations que le kermès présente souvent dans sa couleur doivent être attribuées à la présence d'une certaine quantité d'alcali qui se trouve dans le kermès à l'état de sulfosel.

En examinant le kermès au microscope, on reconnaît que ce corps n'est pas homogène, et qu'il contient deux matières différentes: l'une, qui est blanche et cristalline, est de l'oxyde d'antimoine; l'autre, qui est colorée en brun et qui forme la plus grande partie du kermès, est du sulfure d'antimoine. (M. H. Rose.)

Ces résultats s'accordent du reste avec des expériences déjà anciennes, qui démontraient que le kermès devait contenir un composé oxygéné; car, après avoir été fondu, il donnait de l'eau, lorsqu'on le soumettait à l'action d'un courant d'hydrogène. (Gay-Lussac.)

Tous les faits relatifs au kermès trouvent aujourd'hui une explication satisfaisante. En effet, le sulfure d'antimoine se transforme, sous l'influence des alcalis, de la soude, par exemple, en sulfure de sodium et en oxyde d'antimoine qui reste combiné avec la soude: $4NaO + Sb^2S^3 = NaO,Sb^2O^3 + 3NaS$. Lorsqu'on traite la masse par l'eau, on dissout la combinaison de protoxyde d'antimoine et de soude, et le sulfure de sodium opère en même temps la dissolution d'une certaine quantité de sulfure d'antimoine non décomposé.

Comme le sulfure d'antimoine est plus soluble à chaud qu'à froid dans une dissolution alcaline, et que l'eau bouillante décompose la combinaison de soude et d'oxyde d'antimoine, la liqueur doit laisser déposer

par le refroidissement un mélange d'oxyde d'antimoine et de sulfure d'antimoine ; c'est ce mélange qui constitue le *kermès*.

Le sulfure d'antimoine, présentant la propriété de se combiner avec les sulfures alcalins pour former des sulfosels, peut aussi, dans sa précipitation, entraîner des traces de sulfure alcalin ; cette circonstance explique la présence d'un alcali dans certains échantillons de kermès, et la différence de teinte qui existe entre le kermès et le sulfure d'antimoine hydraté.

OXYSULFURES D'ANTIMOINE.

L'oxyde et le sulfure d'antimoine peuvent être fondus ensemble en toutes proportions, et se combiner ensuite avec des silicates terreux. Ces composés, obtenus ordinairement par le grillage incomplet du sulfure d'antimoine, portent les noms de *verre d'antimoine*, de *foie d'antimoine*, de *crocus*. Leur couleur varie avec la proportion d'oxyde d'antimoine qu'ils contiennent.

Si l'oxyde d'antimoine prédomine, la masse est transparente et d'un beau rouge ; lorsque la proportion de sulfure augmente, elle devient grise, opaque et métallique.

Le *verre d'antimoine* contient 8 parties d'oxyde et 1 partie de sulfure. Il est vitreux, rouge et transparent.

Le *crocus* contient 8 parties d'oxyde pour 2 parties de sulfure ; il est d'un rouge jaune et opaque.

Le *foie d'antimoine* est formé d'environ 8 parties d'oxyde pour 4 parties de sulfure ; il est d'un brun très foncé et opaque.

Ces différents oxysulfures d'antimoine sont principalement employés dans la préparation de l'émétique et dans la médecine vétérinaire. Le bitartrate de potasse les décompose, et en sépare l'oxyde d'antimoine avec lequel il produit de l'émétique.

Le *sélénium*, le *phosphore*, l'*arsenic*, forment avec l'antimoine des composés d'un gris métallique, cassants, dont l'étude présente peu d'intérêt.

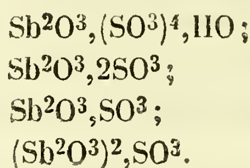
AZOTATE D'ANTIMOINE BASIQUE. $(Sb^2O^3)^2,AzO^5$.

On obtient ce sel en cristaux nacrés, en faisant dissoudre à froid l'oxyde d'antimoine dans l'acide azotique fumant. Cet azotate est décomposé par l'eau et donne naissance, par un lavage prolongé, à de l'oxyde d'antimoine pur.

L'antimoine, traité par l'acide azotique concentré, produit de l'antimoniate d'antimoine et seulement des traces d'azotate d'antimoine basique.

SULFATES D'ANTIMOINE.

Il existe quatre sulfates d'antimoine qui sont représentés par les formules suivantes ;


$Sb^2O^3,(SO^3)^4,HO$;
$Sb^2O^3,2SO^3$;
Sb^2O^3,SO^3;
$(Sb^2O^3)^2,SO^3$.

Le sulfate neutre, $Sb^2O^3,3SO^3$, n'est pas connu.

Le composé que l'on obtient en dissolvant l'antimoine ou l'oxyde d'antimoine dans l'acide sulfurique concentré est un sel acide ; quand on le traite par l'eau, il donne des sels basiques ou même de l'oxyde d'antimoine hydraté.

L'oxyde d'antimoine peut être représenté par une formule analogue à celle qui a été proposée pour le sesqui-oxyde d'uranium ; cet oxyde serait formé par la combinaison de l'oxygène avec un composé binaire Sb^2O^2, fonctionnant comme un radical appelé *antimonyle*. D'après cette hypothèse, les sulfates d'antimoine deviendraient :


$(Sb^2O^2),O,SO^3$. . . . . Sulfate neutre ;
$(Sb^2O^2),O,2SO^3$ . . . . Bisulfate ;
$(Sb^2O^2),O,4SO^3$ . . . . Quadrisulfate ;
$(Sb^2O^2),O,2SO^3$ . . . . Sulfate bibasique.

Le sesqui-oxyde d'antimoine, semblable au sesqui-oxyde d'uranium, possède une capacité de saturation différente de celle des autres sesqui-oxydes, tels que ceux d'aluminium, de chrôme, de fer et même de bismuth; cet oxyde ne prend qu'un équivalent d'acide pour former des sels neutres. (M. PÉLIGOT.)

Préparation.

On obtient le sulfate $Sb^2O^3,4SO^3$ sous la forme de cristaux aiguillés en traitant l'oxychlorure d'antimoine par l'acide sulfurique monohydraté ; les cristaux doivent être desséchés dans le vide ou sur de la porcelaine dégourdie.

Le sulfate $Sb^2O^3,2SO^3$ se prépare en traitant le protoxyde d'antimoine par l'acide sulfurique de Nordhausen. Il se dépose de sa dissolution en petits cristaux brillants.

Enfin le sous-sulfate $Sb^2O^3,SO^3,2HO$ s'obtient en soumettant à l'action de l'eau chaude les deux sels précédents.

Usages.

Le sous-sulfate d'antimoine est quelquefois employé à la préparation de l'émétique. Il suffit, en effet, pour obtenir ce dernier sel, de faire

bouillir le sous-sulfate d'antimoine avec de la crème de tartre ; l'émétique se dépose par le refroidissement de la liqueur.

Les *phosphates*, le *phosphite* et l'*arséniate* d'antimoine sont peu connus. Quand on fait digérer de l'oxyde d'antimoine avec de l'acide phosphorique, on obtient un sel soluble qui peut cristalliser et qui produit, par l'action de l'eau, deux sels basiques $(Sb^2O^3)^2,PhO^5$ — $(Sb^2O^3)^4,PhO^5$.

L'*émétique* (tartrate double de potasse et d'antimoine, $KO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$) est le plus important des sels d'antimoine; il sera étudié dans la partie de cet ouvrage qui traite des corps organiques.

ALLIAGES D'ANTIMOINE ET DE POTASSIUM.

La potasse et la soude sont réduites avec une grande facilité par le charbon, en présence de l'antimoine, et produisent des alliages qui peuvent contenir jusqu'au quart de leur poids de métal alcalin.

Ces alliages ont été examinés surtout par Geoffroy, Vauquelin et Sérullas.

On les obtient par plusieurs méthodes différentes, mais qui consistent en général à chauffer l'antimoine, son oxyde ou son sulfure, avec le produit de la calcination d'un sel organique à base alcaline. L'émétique, qui est un tartrate double de potasse et d'antimoine, donne directement, par la calcination dans un creuset de terre, un alliage très riche en potassium.

On prépare ordinairement l'alliage de potassium et d'antimoine en maintenant au rouge, pendant deux ou trois heures, un mélange de 6 parties d'émétique et de 1 partie de nitre, ou de parties égales d'antimoine et de crème de tartre grillée. On trouve au fond du creuset une masse métallique, très dense, d'un gris bleuâtre, cassante, dont la texture est lamelleuse.

Cet alliage présente quelques unes des propriétés du potassium ; exposé à l'air humide, il s'échauffe rapidement, et peut même enflammer les corps organiques avec lesquels on le met en contact. Par l'action de l'eau, il dégage de l'hydrogène et laisse un résidu d'antimoine ; la liqueur retient de la potasse en dissolution.

Si l'on met cet alliage en contact avec le mercure, le potassium s'amalgame et l'antimoine se trouve isolé.

Lorsque les alliages de potassium et d'antimoine, au lieu d'être fondus et compactes, sont divisés dans un volume considérable de charbon, ils agissent instantanément sur l'air et sur l'eau, deviennent d'une excessive combustibilité, et sont même quelquefois pyrophoriques et fulminants.

On obtient un alliage qui peut s'enflammer avec explosion sous l'influence de l'air humide, en calcinant pendant trois heures des mélanges intimes de 100 parties d'émétique et de 3 parties de noir de fumée, ou de 100 parties d'antimoine métallique, de 75 parties de crème de tartre grillée, et de 12 parties de noir de fumée. (Sérullas.)

Les creusets dans lesquels se fait la calcination sont préalablement enduits d'une légère couche de charbon, pour que la masse n'y adhère pas ; cette masse ne doit en être retirée qu'avec la plus grande précaution et après le refroidissement du creuset. Si l'on découvrait le creuset encore chaud, il pourrait se produire une forte explosion qui lancerait de tous côtés des parcelles d'alliage incandescent.

Il arrive quelquefois que ces mélanges prennent feu spontanément dans un air humide ; le contact d'une petite quantité d'eau les fait toujours détoner. On en a proposé l'emploi pour enflammer la poudre sous l'eau. (Sérullas.)

Lorsque ces alliages sont faits avec de l'antimoine contenant de l'arsenic, ils donnent dans leur action sur l'eau un gaz dont l'odeur est fortement alliacée ; on peut reconnaître ainsi des traces d'arsenic dans l'antimoine.

ALLIAGE D'ANTIMOINE ET DE FER.

Lorsqu'on expose à une température blanche, dans un creuset brasqué, un mélange de 70 parties d'antimoine et 30 parties de fer, on obtient un alliage très dur, blanc et peu magnétique, qui devient plus dur encore quand on augmente la proportion de fer. Cet alliage produit des étincelles sous l'action de la lime. Ses principales propriétés ont été examinées par Réaumur ; on lui donne souvent le nom d'*alliage de Réaumur*. Il se forme toujours quand on réduit le sulfure d'antimoine par un excès de fer.

ANALYSE DES ALLIAGES D'ANTIMOINE ET D'ÉTAIN.

Les fausses monnaies blanches sont quelquefois faites avec de l'étain durci par de l'antimoine; elles contiennent ordinairement du plomb. Plusieurs ustensiles sont fabriqués avec des alliages d'antimoine et d'étain ; il est utile de pouvoir déterminer par l'analyse les quantités de ces deux métaux qui se trouvent dans un alliage.

L'antimoine et l'étain présentent un grand nombre de propriétés communes : aussi leur séparation est assez difficile. Les dissolutions de ces deux métaux sont précipitées par les sulfures alcalins ; les sulfures d'antimoine et d'étain sont également solubles dans un excès de sulfure alcalin ; le zinc et le fer les précipitent de leurs dissolutions ; les chlorures d'étain et d'antimoine sont à peu près également volatils.

Nous ferons connaître ici les méthodes que l'on peut employer pour séparer dans une analyse l'étain de l'antimoine.

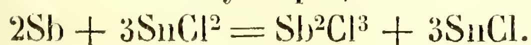
La première méthode consiste à fondre l'alliage sous une couche de charbon ou de borax, avec une quantité d'étain telle, qu'après la fusion, l'alliage contienne au moins 20 parties d'étain pour 1 partie d'antimoine. On le fait ensuite bouillir avec de l'acide chlorhydrique : l'étain entre seul en dissolution, et l'antimoine reste sous la forme d'une poussière noire et métallique qu'on lave et dont on détermine le poids. (M. Chaudet.)

Une méthode plus simple consiste à dissoudre un poids connu de l'alliage dans de l'acide chlorhydrique contenant une petite quantité d'acide azotique. Quand la dissolution est opérée, on y plonge une lame d'étain qui précipite l'antimoine dont on détermine le poids ; l'étain peut être obtenu par différence. Pour apprécier exactement la proportion d'étain, on opère, dans une seconde expérience, sur un poids connu du même alliage ; on précipite les deux métaux par une lame de zinc ; on pèse les métaux précipités, et l'on retranche de leur poids celui de l'antimoine qui est connu ; le reste donne la proportion d'étain. (Gay-Lussac.)

On peut encore employer la méthode suivante : On réduit l'alliage en lames minces ; on en traite à chaud une certaine quantité (2 grammes, par exemple) par un excès d'acide chlorhydrique concentré ; après quelques minutes d'ébullition, on ajoute à la liqueur, et par petites quantités à la fois, une solution saturée de chlorate de potasse jusqu'à ce que l'alliage soit entièrement dissous. On précipite les deux métaux par une lame de zinc pur ; on enlève le zinc en le débarrassant par des lavages du dépôt métallique qui l'enveloppe ; on fait bouillir la liqueur et le précipité métallique avec une quantité d'acide chlorhydrique égale à celle qui avait été employée en premier lieu pour dissoudre l'alliage. L'étain rentre en dissolution, et après vingt-cinq à trente minutes d'ébullition, l'antimoine reste tout à fait pur, sous la forme d'une poudre noire très ferme qu'on recueille sur un petit filtre, et qui est ensuite lavée avec de l'eau distillée, desséchée à une douce chaleur, puis pesée rapidement afin d'éviter l'oxydation du métal.

La dissolution et les eaux de lavage qui contiennent l'étain sont traitées par l'hydrogène sulfuré qui précipite l'étain à l'état de sulfure. Ce dernier composé est converti par le grillage, dans un creuset de platine, en acide stannique, dont le poids fait connaître la proportion d'étain contenue dans l'alliage soumis à l'analyse.

La substitution du chlorate de potasse à l'acide azotique, pour opérer la dissolution des alliages d'étain et d'antimoine, a pour but de transformer le protochlorure d'étain en perchlorure, qui, en présence de l'acide chlorhydrique, fait entrer facilement l'antimoine en dissolution :



$2Sb + 3SnCl^2 = Sb^2Cl^3 + 3SnCl.$ (M. Levol.)

TRAITEMENT DES MINERAIS D'ANTIMOINE.

Le traitement des minerais d'antimoine comprend deux opérations distinctes. La première a pour objet de séparer par simple fusion le sulfure d'antimoine de sa gangue, et donne le sulfure d'antimoine connu sous le nom d'*antimoine cru*. La seconde opération a pour but d'extraire du sulfure l'antimoine métallique, appelé *régule d'antimoine*.

On a proposé différents appareils pour opérer la fusion du sulfure d'antimoine ; le plus généralement employé est un fourneau qui contient une série de creusets dans lesquels on place le minerai ; le fond de chaque creuset est percé, et le sulfure d'antimoine fondu coule dans un pot placé au-dessous.

Nous donnons (pl. XXXIV, fig. 6 et 7) le dessin d'un fourneau à cylindres employé par M. Panserat pour la fusion des minerais d'antimoine. Le fourneau a trois foyers A, B, C. DD sont des creusets de fonte enduits d'argile, où se rend le sulfure fondu ; ces creusets sont portés sur des chariots de fonte à roulettes. EE, cylindres d'argile où se place le minerai ; leur forme est légèrement conique ; ils portent des ouvertures FF qui sont fermées avec des tampons d'argile pendant l'opération ; les cylindres traversent à leur partie supérieure la voûte du fourneau, ils portent un couvercle d'argile GG.

Il est beaucoup plus économique, comme on le fait en Allemagne, d'opérer la fusion dans un four à réverbère à sole circulaire ou elliptique, et inclinée de telle sorte que tout le sulfure d'antimoine fondu vient se réunir dans un bassin placé dans la partie la moins chaude du four, ou s'écoule au dehors dans une chaudière disposée pour le recevoir.

L'antimoine cru ainsi obtenu n'est pas toujours employé dans cet état à la préparation de l'antimoine métallique ; on le soumet souvent au grillage, dans des fourneaux à réverbère ordinaires, pour le transformer en oxyde.

Le minerai grillé est alors mêlé avec du charbon dans la proportion de 65 parties de sulfure grillé, et 8 à 10 parties de charbon en poudre, et introduit dans des creusets qui sont portés à la chaleur rouge. Le charbon a été préalablement arrosé d'une forte dissolution de carbonate de soude qui a pour objet de réduire une partie du sulfure d'antimoine non décomposé par le grillage, en formant du sulfure de sodium.

Quand la fusion est terminée, on trouve au fond du creuset de l'antimoine métallique recouvert de scories qui portent le nom de *crocus*, et qui sont employées dans la médecine vétérinaire.

L'antimoine de *première fonte* n'est pas pur ; pour le purifier, on le fond une seconde fois avec les scories précédentes et une certaine quantité de minerai grillé.

100 parties de sulfure d'antimoine donnent environ 45 parties d'antimoine métallique.

On a essayé depuis longtemps de préparer de l'antimoine en réduisant le sulfure par le fer, en présence du charbon et des alcalis; mais ce procédé a été généralement abandonné, parce que le fer se combine avec l'antimoine, et donne un métal de mauvaise qualité.

RECHERCHES DE L'ANTIMOINE OU DE SES COMPOSÉS DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

La marche à suivre pour la recherche de l'antimoine dans les cas d'empoisonnement est à peu près la même que celle déjà indiquée pour la recherche de l'arsenic (voy. t. Ier, p. 500). On doit seulement apporter une légère modification dans le procédé général de destruction des matières organiques. Il faut dissoudre d'abord les matières animales dans l'acide sulfurique à une basse température ; laisser refroidir, et ajouter par fragments au liquide noirâtre de l'azotate de soude (25 grammes d'azotate pour 33 grammes d'acide sulfurique, et 100 grammes de chair) ; chauffer modérément quelques instants encore, et terminer enfin la carbonisation selon la méthode ordinaire. Le charbon, préalablement broyé, doit être repris à chaud par l'eau distillée légèrement aiguisée d'acide tartrique, et le liquide traité dans l'appareil de Marsh.

On comprendra facilement le rôle que jouent ici l'azotate de soude et l'acide tartrique. L'acide sulfurique seul ne pourrait transformer un composé d'antimoine mêlé à des matières animales qu'en sulfate, qui est peu soluble, tandis que l'azotate de soude et l'acide tartrique ont pour objet de le convertir d'abord en antimoniate, puis en un sel double éminemment soluble. (MM. Flandin et Danger.)

Le procédé suivant donne aussi de bons résultats. On met en contact dans un ballon de verre, les matières suspectes avec la moitié de leur poids d'acide chlorhydrique. On abandonne le mélange sur un bain de sable chaud, qui ne doit pas néanmoins mettre l'acide en ébullition. Après cinq ou six heures de digestion, on chauffe davantage, et dès que le liquide bout, on y fait tomber du chlorate de potasse par petites pincées. On ajoute ainsi 15 à 16 grammes de chlorate par 100 grammes de matière ; cette addition, qui se fait en agitant le ballon, doit durer quinze minutes environ. Dès qu'elle est terminée, on filtre la liqueur bouillante ; le filtre retient une matière jaune ou brune, résinoïde, insoluble, dont la quantité varie avec la nature des tissus. On lave le filtre et le produit insoluble avec un peu d'eau distillée ; puis on plonge une lame d'étain dans la liqueur filtrée, qui est limpide et souvent incolore. Si l'antimoine est abondant, l'étain noircit fortement. Dans le cas contraire, il se ternit à peine et se recouvre de quelques points noirs. Après un séjour de vingt-quatre heures dans la liqueur acide, on retire la lame d'étain, on l'intro-

duit dans un petit flacon, et on l'arrose avec une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour la dissoudre à froid, après quelques heures de contact. Si quelques parcelles noirâtres restent en suspension dans la liqueur, on en opère la dissolution avec quelques gouttes d'eau régale; les dissolutions acides sont ensuite portées dans l'appareil de Marsh.

(M. Millon.)

Mais, en faisant usage de l'appareil de Marsh, sous quel état faut-il recueillir l'antimoine? Peut-on se contenter de l'obtenir sous forme de taches? Nous avons vu (t. Ier, p. 504) que l'on peut confondre facilement des taches d'antimoine avec des taches d'arsenic, ou d'oxysulfure de zinc, ou même de divers autres composés sulfurés mêlés à des produits organiques incomplétement brûlés. L'anneau qu'on obtient en brûlant le gaz hydrogène antimonié dans l'appareil recommandé par l'Académie des sciences peut donner des réactions plus nettes que de faibles taches; mais s'il est lui-même peu apparent, s'il est mélangé à des matières étrangères, il est possible qu'un expert ne puisse lui faire subir toute la série des réactions propres à caractériser l'antimoine. Dans ces éventualités, comme dans les cas possibles de mélange d'arsenic et d'antimoine, il nous paraît plus sûr de recourir à l'appareil de MM. Flandin et Danger, dans lequel les matières organiques sont complétement brûlées, et qui ne donne plus dans le tube à combustion D (voy. t. Ier, p. 505, et pl. XV, fig. 4) que des produits inorganiques, qu'il est facile de séparer par les moyens connus d'analyse. Cet appareil présente même l'avantage de séparer nettement l'acide arsénieux d'avec l'oxyde d'antimoine. En effet, l'oxyde d'antimoine ou l'antimoniate d'antimoine restent en totalité dans le tube D; tandis que l'acide arsénieux est entraîné, en partie du moins, avec l'eau de combustion jusque dans la capsule F.

On doit toujours essayer l'oxyde d'antimoine qui se trouve dans le tube à combustion D. A cet effet, on le dissout dans l'acide chlorhydrique en présence de l'acide tartrique, et l'on traite la dissolution soit par les divers réactifs de l'antimoine, soit par l'appareil de Marsh, qui donne alors des taches et un anneau métallique.

L'antimoine (à l'état de combinaison soluble, tel que l'émétique) traverse rapidement l'économie animale; il est facilement éliminé avec les urines. C'est donc plutôt un médicament qu'un poison. Cependant, dans quelques circonstances, ce métal paraît pouvoir séjourner dans les tissus et s'y fixer même avec persistance. A la suite d'un empoisonnement aigu, les organes dans lesquels il se concentre, et où il faut particulièrement le chercher, sont le foie, la rate et les reins. (MM. Orfila, Flandin, Danger, Millon.)

CUIVRE.

ÉQUIVALENT : Cu = 396,60.

Le cuivre est connu de toute antiquité. A l'état natif, il est quelquefois cristallisé sous différentes formes qui dérivent du cube ; mais le plus souvent il est en masses amorphes, en fragments, en feuillets ou en grains. Le cuivre existe dans la nature surtout à l'état de sulfure, plus rarement à l'état d'oxyde ou de carbonate.

Le cuivre est d'un rouge brun très éclatant ; il acquiert une odeur désagréable par le frottement entre les doigts ; il est très malléable et très ductile : le cuivre occupe le troisième rang parmi les métaux pour la malléabilité, et le cinquième pour la ductilité ; il est plus dur que l'or et que l'argent et donne de la dureté à ces métaux en s'alliant avec eux. Après le fer, c'est le plus tenace de tous les métaux : un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous un poids de 137 kilogrammes.

La densité du cuivre fondu s'élève à 8,921, quand on a soin de le fondre sous une couche de sel marin de manière à éviter les effets de *rochage* qui paraissent dus, comme pour l'argent, à une absorption d'oxygène. La densité du cuivre étiré en fils fins ou fortement martelé est 8,952. (MM. Scheerer et Marchand.)

Le cuivre entre en fusion à la température de 27° du pyromètre, ce qui correspond environ à 788° centigrades. Il cristallise par le refroidissement en rhomboèdres, tandis que par voie humide il cristallise en cubes.

Le cuivre porté à une température très élevée se volatilise sensiblement et produit des vapeurs qui donnent à la flamme une belle couleur verte ; il n'est pas cependant très volatil : maintenu pendant longtemps à la température d'un four à porcelaine, il ne perd que 1/2 pour 100 de son poids. (M. Berthier.)

Le cuivre a peu d'affinité pour l'oxygène ; il se conserve indéfiniment sans altération dans l'air et l'oxygène secs. Mais lorsqu'il reste exposé à l'air humide, il se recouvre d'une couche verte que l'on nomme improprement *vert-de-gris*, et qui est un hydro-carbonate de cuivre.

Quand on chauffe le cuivre au contact de l'air, à une température peu élevée, il se forme à la surface du métal une couche rougeâtre de protoxyde de cuivre. Si l'on prolonge l'action de l'oxygène, le protoxyde de cuivre se change en deutoxyde, qui est noir.

Le cuivre ne décompose l'eau qu'avec une extrême lenteur, et seulement à une température très élevée ; il ne la décompose pas à froid, même sous l'influence des acides les plus énergiques.

L'acide azotique, même quand il est étendu et froid, attaque aisé-

ment le cuivre, et produit de l'azotate de deutoxyde de cuivre et du deutoxyde d'azote.

L'acide sulfurique étendu n'agit pas sur le cuivre ; mais si l'acide est concentré, et qu'on élève la température, il se forme du sulfate de cuivre et de l'acide sulfureux. Lorsqu'on mouille des feuilles de cuivre avec de l'acide sulfurique étendu, et qu'on les expose à l'air, il se produit du sulfate de cuivre. Nous rappellerons que Gay-Lussac a proposé d'analyser l'air atmosphérique au moyen d'une lame de cuivre humectée d'acide sulfurique étendu.

L'acide chlorhydrique attaque le cuivre assez difficilement, et seulement lorsque ce métal est divisé ; il se produit du protochlorure de cuivre.

L'eau régale dissout rapidement le cuivre.

Les acides organiques déterminent en peu de temps l'oxydation du cuivre ; les huiles grasses et les graisses agissent de la même manière.

L'ammoniaque dissout le cuivre sous l'influence de l'oxygène de l'air ; il se forme du deutoxyde de cuivre, qui entre en dissolution dans l'ammoniaque, et la colore en bleu.

On peut fondre du nitre dans un vase de cuivre sans l'attaquer sensiblement ; cependant, à une température rouge, le cuivre est oxydé par le nitre.

Les dissolutions concentrées de sel marin n'attaquent pas sensiblement le cuivre ; mais celles qui sont étendues le dissolvent au contraire très rapidement. Aussi les feuilles de cuivre qui servent au doublage des navires sont-elles promptement attaquées par l'eau de mer.

Le soufre, le phosphore, l'arsenic, le chlore, le brôme et la plupart des métaux s'unissent directement au cuivre. Quelques unes de ces combinaisons se font avec dégagement de chaleur et de lumière. Une très petite quantité de phosphore ou d'arsenic suffit pour blanchir le cuivre, et le rendre dur et cassant.

Le carbone ne s'unit pas en proportions définies avec le cuivre. Ce métal, tenu longtemps en fusion dans un creuset brasqué, n'augmente pas sensiblement de poids.

COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC L'OXYGÈNE.

Le cuivre se combine avec l'oxygène dans les rapports suivants :

Protoxyde de cuivre.	Cu^2O ;
Deutoxyde de cuivre.	CuO ;
Oxyde intermédiaire.	$Cu^5O^3 = (Cu^2O)^2,CuO$;
Peroxyde de cuivre	CuO^2 ;
Acide cuivrique	Non analysé.

PROTOXYDE DE CUIVRE. Cu^2O.

Cu^2	793,20	88,80
O.	100,00	11,20
	893,20	100,00

Le protoxyde de cuivre anhydre est d'un rouge rosé, inaltérable à l'air et très fusible ; chauffé au contact de l'air, il se change rapidement en deutoxyde. Les acides étendus le décomposent en cuivre métallique et en deutoxyde de cuivre ; l'acide azotique forme, avec le protoxyde de cuivre, de l'azotate de cuivre, en dégageant des vapeurs rutilantes. L'acide chlorhydrique concentré le dissout sans le décomposer.

Cet oxyde est soluble dans l'ammoniaque : si cette dissolution est faite à l'abri de l'air, elle est incolore ; mais elle bleuit sous l'influence de la plus petite quantité d'oxygène, et le protoxyde de cuivre se change en deutoxyde ; si l'on introduit une lame de cuivre dans la dissolution bleue, la liqueur redevient incolore, parce que le cuivre enlève au deutoxyde la moitié de son oxygène et le ramène à l'état de protoxyde.

Le protoxyde de cuivre donne avec les fondants un verre d'un beau rouge-rubis, qui passe rapidement au vert, si l'on continue à chauffer au contact de l'air. Cette dernière teinte est due au bi-oxyde de cuivre qui prend naissance.

Le protoxyde de cuivre peut se combiner avec l'eau, et former un hydrate jaune qui a pour formule $(Cu^2O)^4,HO$. A l'état d'hydrate, le protoxyde de cuivre se dissout dans les acides et forme des sels de protoxyde de cuivre.

État naturel.

Le protoxyde de cuivre se rencontre dans la nature ; on lui donne le nom d'*oxydule de cuivre*. Il est d'un rouge-cochenille, et quelquefois d'un gris métalloïde, d'un éclat vitreux, le plus souvent opaque, quelquefois translucide et même transparent. Il cristallise sous des formes qui dérivent de l'octaèdre régulier. Sa densité est 5,60. On le trouve à Chessy (Rhône) et dans les monts Altaï.

Préparation.

On peut préparer le protoxyde de cuivre par différentes méthodes :

1° En chauffant au rouge sombre une lame de cuivre, au contact de l'air ; il se forme à la surface de ce métal une couche épaisse de protoxyde que l'on détache facilement en plongeant le cuivre dans l'eau froide lorsqu'il est encore rouge. Le protoxyde de cuivre préparé par cette méthode est toujours mêlé de deutoxyde.

2° On produit du protoxyde de cuivre en calcinant au rouge, dans un

creuset couvert, un mélange de carbonate de soude sec et de protochlorure de cuivre ; il se forme du chlorure de sodium que l'on enlève par des lavages et du protoxyde de cuivre. (MM. Liebig et Wœhler.)

3° On prépare encore le protoxyde de cuivre anhydre et cristallisé, en faisant bouillir de l'acétate de cuivre avec du sucre, qui réagit sur le deutoxyde de cuivre et le réduit à l'état de protoxyde. L'acétate de cuivre peut être remplacé par un mélange de sulfate de cuivre et de soude caustique en quantité suffisante pour redissoudre le précipité bleu qui s'est d'abord formé. Le tartrate double de cuivre et de potasse laisse aussi déposer du protoxyde de cuivre, lorsqu'on le fait bouillir avec du glucose ; on obtient d'abord un précipité de protoxyde de cuivre hydraté qui se déshydrate promptement par l'ébullition.

4° On obtient du protoxyde de cuivre en calcinant 5 parties de deutoxyde de cuivre avec 4 parties de limaille de cuivre.

5° On prépare du protoxyde de cuivre d'un très beau rouge en fondant un mélange de 100 parties de sulfate de cuivre cristallisé et de 57 parties de carbonate de soude, et chauffant au rouge blanc pendant vingt minutes le produit de cette opération réduit en poudre et mêlé avec 25 parties de limaille de cuivre fine. (M. Malaguti.)

6° On peut aussi chauffer au rouge blanc, dans un creuset fermé, un mélange de 6 parties de sulfate de cuivre anhydre et de 7 parties 1/4 de limaille de cuivre. Il se dégage de l'acide sulfureux, et il reste du protoxyde de cuivre sous la forme d'une masse grenue, d'un rouge brun. (M. Ullgren.)

7° L'hydrate de protoxyde de cuivre se prépare en décomposant le protochlorure de cuivre par la potasse.

DEUTOXYDE DE CUIVRE. CuO.

Cu	396,60	79,86
O	100,00	20,14
	496,60	100,00

Le deutoxyde de cuivre est d'un brun foncé, presque noir ; il condense facilement l'humidité de l'air ; porté à la température d'un rouge vif, il se décompose partiellement et se transforme en oxyde de cuivre intermédiaire.

L'hydrogène le réduit facilement et avec incandescence par une faible élévation de température.

Chauffé avec les matières organiques, il les brûle et les transforme complétement en acide carbonique et en eau ; c'est à cause de cette pro-

priété qu'on emploie l'oxyde de cuivre pour faire l'analyse élémentaire des matières organiques.

Quand on chauffe un mélange de 2 équivalents de deutoxyde de cuivre et de 3 équivalents de soufre, il se dégage 1 équivalent d'acide sulfureux et il reste 2 équivalents de sulfure. Si le mélange contient 7 équivalents d'oxyde de cuivre et 1 équivalent de soufre, il ne se forme pas d'acide sulfureux ; on obtient 3 équivalents de protoxyde de cuivre et 1 équivalent de sulfate de deutoxyde. (M. Jordan.)

Le deutoxyde de cuivre colore les fondants en vert ; on utilise cette propriété dans la fabrication des verres colorés.

Il peut se combiner par voie sèche avec les alcalis ; le résultat de cette combinaison est une masse bleue ou verte que l'eau décompose. En fondant du deutoxyde de cuivre dans un creuset d'argent, avec quatre ou cinq fois son poids de potasse, abandonnant la masse à un refroidissement lent, et la traitant par l'eau qui dissout la potasse, on obtient des tétraèdres de deutoxyde de cuivre, doués de l'éclat métallique. (M. Becquerel.)

Le deutoxyde de cuivre forme avec l'eau un hydrate qui a pour formule : CuO,HO, et que l'on obtient en versant un excès de potasse ou de soude caustique dans un sel de cuivre.

Cet hydrate a une couleur bleue ; il est très peu stable, une légère ébullition suffit pour le décomposer et le transformer en oxyde brun anhydre. Il se dissout en grande quantité dans l'ammoniaque, surtout à la faveur d'un sel ammoniacal, et particulièrement du carbonate d'ammoniaque, en produisant une liqueur d'un beau bleu que l'on nomme *bleu céleste*.

On a obtenu une combinaison définie de deutoxyde de cuivre, d'ammoniaque et d'eau, représentée par la formule $CuO,(AzH^3)^2,4HO$, en traitant du chromate de cuivre basique par un grand excès d'ammoniaque. Ce composé se présente sous la forme de longues aiguilles prismatiques bleues, déliquescentes, qui se décomposent facilement sous l'influence de l'air et de l'eau (MM. Malaguti et Sarzeaud.) Une autre combinaison d'oxyde de cuivre et d'ammoniaque a pour formule : $(CuO)^3,(AzH^3)^2,6HO$ (M. Kane).

Les dissolutions concentrées et froides de potasse ou de soude peuvent dissoudre l'hydrate de deutoxyde de cuivre ; elles forment une liqueur bleue, qui se décompose par la chaleur et laisse déposer de l'oxyde anhydre.

État naturel. — Préparation.

Le deutoxyde de cuivre se trouve dans la nature ; on lui donne le nom de *cuivre oxydé noir*. Il se présente en masses grenues noires, tachant les doigts. Ce minéral n'est jamais très abondant.

On prépare en général le deutoxyde de cuivre destiné aux analyses organiques, en calcinant l'azotate de cuivre; il se présente alors sous la forme d'une poudre noire d'une grande ténuité. On le produit aussi : 1° en grillant dans un moufle de la tournure ou des lames de cuivre; 2° en distillant l'acétate de cuivre et en chauffant à l'air le résidu de cette distillation.

OXYDE DE CUIVRE INTERMÉDIAIRE. $(Cu^2O)^2,CuO$.

Cet oxyde a été préparé en calcinant au rouge vif le deutoxyde de cuivre, qui perd ainsi les 8/100 de son poids. (MM. Favre et Maumené.)

L'oxyde de cuivre intermédiaire ne forme pas de sels particuliers; traité par les acides, il donne des mélanges de sels de protoxyde et de deutoxyde de cuivre.

PEROXYDE DE CUIVRE. CuO^2.

Cet oxyde a été obtenu en arrosant d'eau oxygénée l'hydrate de deutoxyde de cuivre. (M. Thenard.)

Le peroxyde de cuivre est un corps d'un brun jaune, très peu stable; la chaleur de l'eau bouillante suffit pour le décomposer; les acides le transforment en sels de deutoxyde de cuivre, et en oxygène, ou en eau oxygénée.

ACIDE CUIVRIQUE (1).

La composition de l'acide cuivrique n'est pas encore établie d'une manière certaine; mais il paraît prouvé qu'il existe une combinaison de cuivre et d'oxygène plus oxygénée que le deutoxyde de cuivre, et qui jouit de la propriété de se combiner avec les alcalis pour former des sels.

On a obtenu du cuivrate de potasse, en chauffant au rouge du cuivre avec un mélange de potasse et de nitre, ou en dissolvant de l'hydrate de deutoxyde de cuivre dans un hypochlorite alcalin.

Le cuivrate de potasse est très peu stable; une faible chaleur le décompose en potasse, en oxygène et en deutoxyde de cuivre qui se précipite à l'état anhydre.

Quand on précipite à la température de 0° une dissolution d'azotate de cuivre par de l'hypochlorite de chaux contenant un excès de chaux hydratée, on obtient au bout de vingt-quatre heures des grains cristallins de cuivrate de chaux, d'une couleur très foncée, qu'on peut laver avec de l'eau de chaux froide, et qui donnent une poudre rose. Le cuivrate

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques.*

de chaux est très instable; on ne peut le sécher, même dans le vide, sans qu'il se décompose. La composition de l'acide cuivrique, déduite de l'analyse du cuivrate de chaux, correspond à la formule Cu^2O^3. (M. Crum.)

HYDRURE DE CUIVRE. Cu^2H.

Ce composé remarquable a été obtenu en chauffant, à la température de 70°, une dissolution de sulfate de cuivre mêlée à de l'acide hypophosphoreux. (M. Wurtz.)

L'hydrure de cuivre est hydraté; il a l'aspect d'une poudre d'un brun clair; il est peu stable et se décompose vers 60° d'une manière brusque, en dégageant de l'hydrogène, et laissant un résidu de cuivre métallique divisé; il se transforme à l'air en protoxyde de cuivre. L'acide chlorhydrique le décompose rapidement, produit un vif dégagement d'hydrogène et du protochlorure de cuivre. Il s'enflamme au contact du chlore gazeux.

AZOTURE DE CUIVRE. Cu^6Az.

On obtient un azoture de cuivre Cu^6Az, mêlé de deutoxyde, en soumettant le deutoxyde de cuivre chauffé à la température de 265°, à l'action d'un courant de gaz ammoniac sec. Pour le débarrasser de l'oxyde de cuivre qu'il contient toujours, on le lave avec de l'ammoniaque caustique qui ne dissout que l'oxyde.

Cet azoture de cuivre est pulvérulent, amorphe, d'un vert foncé, décomposable au-dessous du rouge avec une sorte d'explosion, attaquable par l'acide chlorhydrique avec lequel il forme du protochlorure de cuivre et du chlorhydrate d'ammoniaque. (M. Schrœter.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE CUIVRE.

Potasse. — Précipité jaune brun d'hydrate de protoxyde de cuivre, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité soluble dans un excès d'ammoniaque. Si la réaction se fait à l'abri de l'air, la liqueur est incolore; elle devient bleue par le contact de l'air.

Carbonate de potasse ou de soude. — Précipité jaune de carbonate de protoxyde de cuivre.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc qui devient rapidement rouge brun au contact de l'air.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun.

Les sels de protoxyde de cuivre sont peu stables, et se changent rapidement en sels de deutoxyde, en absorbant de l'oxygène ou en abandonnant du cuivre métallique. Ces sels sont ordinairement incolores ou légèrement jaunâtres. Le fer et le zinc les décomposent et en éliminent du cuivre métallique.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE DEUTOXYDE DE CUIVRE.

Potasse et soude. — Précipité bleu d'hydrate de deutoxyde de cuivre, insoluble dans un excès d'alcali. Le précipité bleu se déshydrate par l'ébullition et devient noir.

Ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque et donnant immédiatement une liqueur d'un très beau bleu. Cette dissolution ammoniacale est précipitée, au bout d'un certain temps, par un excès de potasse.

Carbonate de potasse. — Précipité bleu de carbonate de cuivre, devenant noir par l'ébullition.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique. — Précipité bleu verdâtre clair d'oxalate de cuivre.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité rouge brun marron.

Cyanoferride de potassium. — Précipité jaune vert.

Tannin. — Précipité gris.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans l'ammoniaque et dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Iodure de potassium. — Précipité blanc.

Chromate de potasse. — Précipité rouge brun.

Zinc. — Précipité de cuivre sous la forme d'un enduit noir, qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir.

Fer. — Précipité de cuivre avec la couleur rouge qui lui est propre.

Les sels de deutoxyde de cuivre sont bleus ou verts; ils sont toujours verts lorsqu'ils contiennent un excès d'acide ; les sels neutres insolubles sont bleus; les sous-sels sont verts ou bruns.

Les sels neutres de cuivre rougissent le papier de tournesol; en présence de certaines matières organiques, et surtout de l'acide tartrique, ils cessent d'être précipités par la potasse; la liqueur prend une très belle teinte bleue.

Le meilleur réactif pour reconnaître le cuivre, même en présence des substances organiques, est le cyanoferrure de potassium, qui forme dans les sels de cuivre un précipité brun rougeâtre. On peut aussi constater

la présence de traces de cuivre dans une dissolution en y plongeant une lame de fer poli qui se recouvre d'une couche de cuivre facile à reconnaître à sa couleur rouge. Lorsque cette couche est trop faible pour être visible, on trempe la lame de fer dans une dissolution de sel ammoniac, et on l'expose à la flamme d'une lampe à alcool, qui prend alors une belle couleur verte caractéristique.

Lorsqu'on mêle un sel de cuivre avec une dissolution étendue d'acide phosphoreux, ou qu'on y fait passer de l'acide sulfureux, le cuivre se réduit peu à peu, et se sépare en petites paillettes d'une belle couleur rouge.

Tous les sels de cuivre sont vénéneux ; pour combattre leur action sur l'économie animale, on emploie la limaille de fer, qui détermine la précipitation du cuivre à l'état métallique. (M. X. Edwards.)

Pour reconnaître le cuivre dans les cas d'empoisonnement, on doit calciner les matières animales suspectes avec de l'acide sulfurique, reprendre les cendres par les acides sulfurique, azotique ou l'eau régale, et chercher à constater la présence du cuivre dans les liqueurs acides au moyen des réactifs ordinaires.

Ce que nous venons de dire pour le cuivre s'applique à la recherche de tous les métaux fixes, tels que le plomb, l'étain, le bismuth, etc.

Le réactif que l'on emploie ordinairement dans les analyses pour précipiter le cuivre de ses dissolutions, est la potasse : l'oxyde de cuivre se précipite d'abord à l'état d'hydrate, et se transforme par l'ébullition en oxyde brun, anhydre, qui est lavé à l'eau bouillante, séché et pesé.

PROTOCHLORURE DE CUIVRE. Cu^2Cl.

Cu^2.	793,20	64,15
Cl.	443,20	35,95
	1236,40	100,00

Le protochlorure de cuivre est blanc : il est fusible au-dessous de la chaleur rouge ; chauffé au contact de l'air, il répand des vapeurs abondantes et se volatilise.

Il est à peu près insoluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique le dissout, en formant une liqueur légèrement colorée en brun, qui laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux tétraédriques blancs ; cette même liqueur est précipitée par l'eau, qui en sépare le protochlorure de cuivre, sous la forme d'une poudre blanche, pesante.

L'acide azotique le dissout en le décomposant.

La potasse et la soude en précipitent de l'hydrate de protoxyde de cuivre de couleur jaune.

L'ammoniaque le dissout facilement : la dissolution est incolore lorsqu'elle est faite à l'abri de l'air ; elle devient bleue par le contact de l'oxygène, et peut servir à constater la présence d'une très petite quantité de ce gaz. On emploie quelquefois la dissolution de protochlorure de cuivre dans l'ammoniaque comme liquide eudiométrique, dans l'analyse de l'air ou d'un mélange gazeux contenant de l'oxygène ou de l'oxyde de carbone qui est absorbé par le protochlorure de cuivre. (M. Leblanc.) (Voy. *Oxyde de carbone.*)

La dissolution de protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique est un désoxydant aussi énergique que le protochlorure d'étain. Elle verdit à l'air, et se change en deutochlorure. Elle précipite l'or de ses dissolutions.

Le protochlorure de cuivre forme avec les chlorures de potassium et de sodium des composés cristallisables représentés par les formules KCl,Cu^2Cl et $NaCl,Cu^2Cl$. (M. Mitscherlich.)

Préparation.

On obtient le protochlorure de cuivre :

1° En faisant passer du chlore sur du cuivre en excès porté au rouge.

2° En chauffant du cuivre en limaille avec du bichlorure de mercure.

3° En attaquant à chaud le cuivre par l'acide chlorhydrique.

4° En traitant le deutochlorure de cuivre par du cuivre métallique, et en précipitant la dissolution par l'eau.

5° En décomposant du bichlorure de cuivre par une dissolution concentrée et légèrement acide de protochlorure d'étain ; il se forme alors un précipité blanc, facile à laver, qu'on peut obtenir cristallisé en tétraèdres incolores, en le dissolvant à l'abri de l'air dans l'acide chlorhydrique, et en abandonnant la dissolution au refroidissement.

6° En versant un sulfite alcalin dans une dissolution de bichlorure de cuivre, jusqu'à ce que la liqueur soit presque complétement décolorée. La réaction est accompagnée d'un vif dégagement d'acide sulfureux :



$$2CuCl + (KO,SO^2)^2 = Cu^2Cl + KCl + KO,SO^3 + SO^2.$$

L'acide sulfureux qui reste libre dans la liqueur ne dissout pas le protochlorure de cuivre, en sorte que ce corps se précipite complétement. Quand on fait passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution très concentrée de bichlorure de cuivre, on obtient de beaux cristaux de protochlorure de cuivre, mais une partie de ce composé reste en dissolution dans l'acide chlorhydrique redevenu libre :



$$2CuCl + SO^2 + 2HO = Cu^2Cl + HCl + SO^3,HO.$$

(M. Péan de Saint-Gilles.)

DEUTOCHLORURE DE CUIVRE. $CuCl$.

Cu	396,60	47,22
Cl	443,20	52,78
	839,80	100,00

Ce corps est d'un brun jaunâtre lorsqu'il est anhydre ; chauffé à une température supérieure à 200°, il dégage du chlore, et se transforme en protochlorure. Il est soluble dans l'eau et même déliquescent ; l'alcool le dissout et acquiert ainsi la propriété de brûler avec une flamme verte.

Sa dissolution dans l'eau est bleue quand elle est étendue, et verte lorsqu'elle est concentrée : elle abandonne par l'évaporation des prismes allongés, de couleur verte. Elle peut dissoudre une certaine quantité de protochlorure de cuivre.

Le chlorure de cuivre anhydre absorbe 3 équivalents de gaz ammoniac, se boursoufle, et donne ainsi un composé bleu.

Le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque se combinent avec le chlorure de cuivre et forment des composés bleus cristallisés en octaèdres à base carrée et représentés par les formules :



$$KCl,CuCl,2HO \; ; \; AzH^3,HCl,CuCl,2HO.$$

Préparation.

On peut obtenir le deutochlorure de cuivre : 1° En chauffant du cuivre dans un courant de chlore, ce gaz étant en excès : le chlore a une telle affinité pour le cuivre, qu'un fil de ce métal brûle avec un vif éclat, lorsqu'après l'avoir légèrement chauffé, on le porte dans un flacon plein de chlore ; 2° en dissolvant le cuivre dans un excès d'eau régale, et évaporant la liqueur à sec ; 3° en dissolvant le deutoxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique ; 4° en précipitant le sulfate de cuivre par le chlorure de calcium, et en ajoutant dans la liqueur de l'alcool qui précipite le sulfate de chaux et dissout le chlorure de cuivre.

OXYCHLORURES DE CUIVRE.

Le deutochlorure de cuivre forme en s'unissant au deutoxyde de cuivre les oxychlorures suivants :

1° $CuCl,2CuO$;
2° $CuCl,3CuO$;
3° $CuCl,4CuO$.

L'oxychlorure $CuCl,(CuO)^3,4HO$, peut être obtenu en précipitant une dissolution de bichlorure de cuivre avec la quantité de potasse indiquée par l'équation suivante : $4CuCl + 3KO = 3KCl + CuCl,3CuO$.

Le précipité vert qui se produit de la sorte est identique, quant à la composition, avec un minéral d'un vert très riche qu'on trouve au Chili et au Pérou cristallisé en prismes droits rhomboïdaux, et avec la matière connue en peinture sous le nom de *vert de Brunswick.*

On prépare en grand le vert de Brunswick en mouillant de la tournure de cuivre avec de l'acide chlorhydrique, ou avec une dissolution de sel ammoniac, et l'abandonnant au contact de l'air; il se forme à la surface du cuivre une couche d'oxychlorure qu'on en détache avec de l'eau et qu'on sèche ensuite à une douce chaleur.

CHLORURES DE CUIVRE AMMONIACAUX

Le protochlorure de cuivre se combine avec l'ammoniaque, et produit un corps incolore, bleuissant à l'air, dont la composition n'a pas encore été déterminée.

Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque dans une dissolution bouillante de deutochlorure de cuivre, il se dépose, par le refroidissement, de petits octaèdres bien définis, ou des prismes carrés à sommets pyramidaux d'une couleur bleue foncée; ces cristaux ont pour composition $(AzH^3)^2,CuCl,HO$. A 150° ce composé se déshydrate, perd en même temps une partie de son ammoniaque et se transforme en $AzH^3,CuCl$. (M. Kane.)

BROMURES DE CUIVRE.

Le *protobromure de cuivre* Cu^2Br est un composé fusible et volatil, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides chlorhydrique et bromhydrique, inattaquable par l'acide sulfurique bouillant. (M. Berthemot.)

Le *deutobromure* CuBr se prépare en traitant le cuivre par un excès de brôme en présence de l'eau; la dissolution verte ainsi obtenue donne par l'évaporation dans le vide des cristaux noirs de bromure de cuivre anhydre. Ces cristaux soumis à l'action de la chaleur abandonnent du brôme et se transforment en protobromure.

Le deutobromure de cuivre absorbe le gaz ammoniac et forme un composé bleu représenté par $2CuBr,5AzH^3$. En traitant par l'ammoniaque le bromure de cuivre en dissolution et y versant de l'alcool, on obtient un autre composé : $2CuBr,3AzH^3$.

IODURES DE CUIVRE.

Le *proto-iodure de cuivre* Cu^2I est un corps blanc, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'ammoniaque. A l'état anhydre, il absorbe le gaz ammoniac et forme un composé brun représenté par AzH^3,Cu^2I.

Le *deuto-iodure de cuivre* CuI est très instable; quand on verse un iodure alcalin dans la dissolution d'un sel de deutoxyde de cuivre, il se

précipite du proto-iodure de cuivre, et de l'iode reste à l'état de liberté dans la liqueur.

Quand on laisse du proto-iodure de cuivre exposé à l'air en présence d'un excès d'ammoniaque, on obtient une liqueur bleue qui laisse déposer, quand on la traite par l'alcool, des cristaux qui ont pour formule $(AzH^3)^2,CuI,3HO$. L'eau décompose ces cristaux en formant un oxy-iodure vert insoluble.

FLUORURES DE CUIVRE.

Le *protofluorure de cuivre* Cu^2Fl s'obtient en traitant le protoxyde de cuivre par l'acide fluorhydrique. Il est d'un rouge-cinabre, insoluble dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique, soluble dans l'acide chlorhydrique, qu'il colore en noir. Si on l'expose à l'air lorsqu'il est encore humide, il se change en deutofluorure en devenant d'abord jaune, puis vert.

Le *deutofluorure de cuivre* $CuFl$ est d'un bleu clair; il est peu soluble dans l'eau. On l'obtient en dissolvant du carbonate de cuivre dans de l'acide fluorhydrique ou en précipitant un sel de cuivre par un fluorure alcalin. Il cristallise avec 2 équivalents d'eau; ses cristaux se décomposent en présence d'une grande quantité d'eau en formant un oxyfluorure $CuFl,CuO$. Il se combine avec les fluorures de potassium et d'aluminium.

PROTOCYANURE DE CUIVRE. Cu^2Cy.

On obtient aisément ce composé sous la forme d'un précipité blanc, gélatineux, en traitant par l'acide cyanhydrique une dissolution de deutochlorure de cuivre préalablement saturée d'acide sulfureux. L'ammoniaque le dissout sans se colorer.

Le protocyanure de cuivre se combine directement avec les cyanures alcalins et alcalino-terreux. Les cyanures doubles ainsi formés sont incolores et cristallisables. Le cyanure double de cuivre et de potassium cristallise en prismes; il est représenté par KCy,Cu^2Cy. On obtient un autre cyanure double $(KCy)^3,Cu^2Cy$ en maintenant le cyanure de potassium en grand excès. Ce cyanure double est beaucoup plus soluble dans l'eau que le premier, dont il se sépare aisément par cristallisation. La dissolution du premier cyanure double KCy,Cu^2Cy n'est décomposée que difficilement par l'hydrogène sulfuré; mais sous l'influence des acides elle dégage immédiatement de l'acide cyanhydrique et laisse déposer du protocyanure de cuivre. Les acides agissent de la même manière sur l'autre cyanure double.

Les dissolutions des cyanures de cuivre et de potassium produisent avec les sels métalliques des précipités blancs ou jaunâtres qu'on a désignés sous le nom de *cuprocyanures*, mais qui n'ont pas la stabilité des cyanoferrures et des cyanoferrides. Lorsqu'on décompose par l'hydrogène

sulfuré le cyanure double de cuivre et de plomb, on obtient une dissolution qui dégage de l'acide cyanhydrique et laisse déposer des cristaux de protocyanure de cuivre quand on l'abandonne à l'évaporation spontanée; on peut admettre que la liqueur contenait d'abord un acide *cuprocyanhydrique* qui s'est décomposé en acide cyanhydrique et en protocyanure de cuivre.

DEUTOCYANURE DE CUIVRE. CuCy.

Ce composé se présente sous la forme d'une poudre d'un jaune intense, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique. On l'obtient en traitant l'oxyde ou le carbonate de cuivre par l'acide cyanhydrique.

Les deux cyanures de cuivre se combinent à équivalents égaux et forment un composé d'un vert très éclatant qu'on prépare en traitant l'azotate de cuivre par le cyanhydrate d'ammoniaque; du cyanogène se dégage et l'on obtient un précipité vert qui a pour composition $Cu^2Cy,CuCy,5HO$.

PROTOSULFURE DE CUIVRE. Cu^2S.

Cu^2.	793,20	79,86
S.	200,00	20,14
	993,20	100,00

Le protosulfure de cuivre correspond au protoxyde; ce corps est d'un gris noirâtre, d'un éclat faiblement métallique; il est plus fusible que le cuivre, et inaltérable par la chaleur. Il se grille facilement, et se change en sulfate de cuivre, qui, par une plus forte chaleur, se transforme en deutoxyde de cuivre. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, et se dissout dans l'acide azotique et l'eau régale, mais moins facilement que le cuivre. Le protosulfure de cuivre n'est pas décomposé par l'hydrogène. Le charbon ne le réduit que très lentement; il est décomposé incomplétement sous l'influence de la chaleur par le fer, l'étain et l'antimoine.

Les oxydes de cuivre, chauffés au rouge avec le protosulfure de cuivre, donnent de l'acide sulfureux et du cuivre métallique.

Le sulfure de cuivre est décomposé en partie par les alcalis caustiques en fusion, qui en séparent du cuivre métallique : les carbonates alcalins sont sans action sur ce sulfure.

Le nitre attaque vivement le protosulfure de cuivre à la température du rouge naissant.

Le sulfure et le sulfate de cuivre se décomposent mutuellement à une température peu élevée, et donnent de l'acide sulfureux et du cuivre métallique : $Cu^2S + CuO,SO^3 = 2SO^2 + Cu^3$.

Le sulfure de cuivre se combine avec d'autres sulfures pour former des sulfures doubles.

Etat naturel.

Le protosulfure de cuivre existe dans la nature; il est d'un gris noir, doué d'un faible éclat métallique; sa poussière est noire; il est tendre et se laisse couper au couteau. Sa forme principale est le prisme régulier à 6 faces. Sa densité est environ 5,0. Il est très fusible, on peut le fondre à la flamme d'une bougie; il se grille assez facilement. Il contient ordinairement une petite quantité de sulfure de fer et du sulfure d'argent; c'est un des minerais de cuivre les plus riches. Il se trouve en Sibérie, en Suède, en Saxe, et surtout dans le comté de Cornouailles.

Préparation.

On prépare facilement le protosulfure de cuivre en chauffant un mélange de 3 parties de soufre et de 8 parties de tournure de cuivre : la combinaison se fait avec dégagement de chaleur et de lumière. La masse que l'on obtient d'abord n'est pas du protosulfure pur, elle contient toujours du cuivre en excès; il faut la réduire en poudre et la chauffer une seconde fois avec un excès de soufre.

Le bisulfure de cuivre hydraté chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène se transforme en protosulfure de cuivre Cu^2S parfaitement pur, qui peut servir à doser le cuivre dans les analyses. (M. Brunner.)

CUIVRE PYRITEUX. Fe^2S^3,Cu^2S.

Fe^2	700,00	30,53
Cu^2	793,20	34,59
S^4	800,00	34,88
	2293,20	100,00

Ce minéral est assez répandu dans la nature; il fournit la majeure partie du cuivre du commerce. Il forme des filons puissants dans les terrains primitifs et dans les terrains de transition. Le cuivre pyriteux est considéré généralement comme une combinaison à équivalents égaux de sesquisulfure de fer et de protosulfure de cuivre.

Il est d'un jaune de laiton très éclatant; sa cassure est souvent irisée. Il cristallise sous la forme de tétraèdres tronqués, qui ont beaucoup d'analogie avec l'octaèdre régulier. Sa densité est 4,169; il fond plus facilement que le sulfure simple, et donne un globule rouge grisâtre cassant et magnétique. Il est inattaquable par l'acide chlorhydrique, mais soluble dans l'acide azotique et l'eau régale.

Chauffé fortement en vase clos, il perd une certaine quantité de soufre, et prend une teinte d'un jaune de bronze.

Lorsqu'on chauffe le cuivre pyriteux au contact de l'air, il se transforme en sulfates de cuivre et de fer ; à une température plus élevée, il dégage de l'acide sulfureux et donne des oxydes de cuivre et de fer.

Le cuivre pyriteux ressemble beaucoup au bisulfure de fer (pyrite) ; on l'en distingue cependant parce que sa teinte est plus verdâtre, parce qu'il se laisse entamer par le couteau, et qu'il fait difficilement feu au briquet.

En dissolvant le cuivre pyriteux dans l'acide azotique, on obtient une dissolution dans laquelle on constate les caractères des sels de cuivre et des sels de fer. Le cuivre pyriteux est souvent accompagné d'autres minerais de cuivre, de plomb, de fer et de zinc sulfurés, etc. Il est souvent aurifère.

CUIVRE PANACHÉ.

On désigne sous le nom de *cuivre panaché* plusieurs minéraux qui sont composés, comme le cuivre pyriteux, de cuivre, de fer et de soufre, mais dans des proportions différentes.

Ces minéraux sont d'un jaune de bronze intermédiaire entre le jaune de la pyrite de fer, et celui du cuivre pyriteux ; ils présentent souvent à leur surface les couleurs de l'iris, ce qui leur a fait donner leur nom. Ils sont en général amorphes, mais quelquefois aussi cristallisés en cubes ou en octaèdres. Leur densité est représentée par 4,98.

Ils se fondent facilement en vase clos sans rien perdre de leur poids ; les sulfures qui les constituent se trouvent donc au minimum de sulfuration.

Le cuivre panaché contient environ 61,07 de cuivre.

Lorsqu'on maintient au rouge pendant 15 à 20 minutes un mélange à équivalents égaux de cuivre très divisé et de pyrite de fer finement pulvérisée, on obtient une masse fondue qui possède toutes les propriétés du cuivre panaché. (M. Anthon.)

CUIVRE GRIS.

On comprend sous la dénomination de *cuivre gris* un grand nombre d'espèces minérales, dont quelques unes seulement sont bien connues.

Ces minéraux doivent être considérés comme des combinaisons de divers sulfures, et souvent comme des *arséniosulfures* ou des *antimonosulfures*.

On les divise généralement en trois groupes :

1° Ceux qui renferment beaucoup d'arsenic ;

2° Ceux qui renferment beaucoup d'antimoine sans plomb ;

3° Ceux qui renferment à la fois de l'antimoine et du plomb.

Le cuivre gris est un minerai fort important qui contient 40 à 50 pour 100 de cuivre et quelquefois jusqu'à 17 pour 100 d'argent.

Le tableau suivant donne la composition de trois espèces de cuivres gris :

	CUIVRE GRIS de Mouzaïa (Algérie). (EBELMEN.)	CUIVRE GRIS de Sainte-Marie-aux-Mines. (M. H. ROSE.)	TENNANTITE de Cornouailles. (M. KUDERNATSCH.)
Soufre	27,25	26,83	27,76
Antimoine	14,77	12,46	traces.
Arsenic	9,12	10,19	19,10
Cuivre	41,57	40,60	48,94
Fer	4,66	4,66	3,57
Zinc	2,24	3,69	»
Argent	»	0,60	»
	99,61	99,03	99,37

BISULFURE DE CUIVRE. CuS.

Cu	396,60	66,47
S	200,00	33,53
	596,60	100,00

Ce sulfure correspond au deutoxyde de cuivre ; on l'obtient en précipitant un sel de deutoxyde de cuivre par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble.

Il est noir, insoluble dans l'eau et dans les sulfures alcalins ; il s'altère facilement à l'air, et se transforme en sulfate de cuivre : aussi, dans les analyses, lorsqu'on précipite le cuivre à l'état de sulfure, doit-on avoir la précaution de laver ce composé avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique, pour précipiter le sulfate de cuivre qui pourrait se former par l'action de l'oxygène de l'air sur le sulfure.

Le bisulfure de cuivre étant facilement ramené à l'état de protosulfure par l'action de la chaleur, on ne peut l'obtenir par voie sèche.

Lorsqu'on précipite un sel de cuivre par des sulfures alcalins qui contiennent 2, 3 ou 5 équivalents de soufre, on obtient des sulfures de cuivre qui contiennent autant d'équivalents de soufre qu'il s'en trouvait dans les sulfures alcalins ; ces polysulfures de cuivre sont à peine connus.

Le sulfure de cuivre produit avec l'oxyde de cuivre plusieurs oxysulfures. Le composé $(CuS)^5,CuO,HO$ se forme lorsqu'on verse un sulfure soluble dans une dissolution bouillante d'azotate de cuivre très ammoniacale (Pelouze). Quand on attaque le cuivre par l'acide sulfurique concentré, il se forme différents oxysulfures de cuivre bruns ou noirs.

PHOSPHURES DE CUIVRE.

Lorsqu'on projette du phosphore sur de la tournure de cuivre portée au rouge, ce métal entre en fusion en absorbant 20 pour 100 environ de son poids de phosphore.

La masse qui en résulte est d'un gris métallique, cassante, dure, plus fusible que le cuivre. Exposée à une température blanche, elle conserve encore 7 à 8 pour 100 de phosphore.

On a signalé l'existence d'un phosphure de cuivre Cu^2Ph, obtenu en faisant passer, à une température peu élevée, un courant d'hydrogène sur le phosphate neutre de cuivre : ce phosphure est celui qui contient le plus de phosphore. (M. H. Rose.)

L'hydrogène phosphoré forme dans les sels de cuivre et particulièrement dans le sulfate, un précipité noir de phosphure de cuivre, qui prend, quand on le chauffe, la couleur rouge du cuivre.

ARSÉNIURES DE CUIVRE.

Le cuivre divisé, chauffé au rouge sombre avec de l'acide arsénieux et du charbon, ou exposé dans un tube de verre à l'action de la vapeur d'arsenic, absorbe une petite quantité de ce corps, et produit un arséniure blanc, dur, cassant et plus fusible que le cuivre. Cet arséniure se forme encore quand on fait passer de l'hydrogène arsénié sur du cuivre chauffé au rouge. La plus petite quantité d'arsenic suffit pour blanchir le cuivre et le rendre cassant : c'est ainsi que l'on prépare le *cuivre blanc* ou *tombac*, dont on fabrique des boutons et autres menus objets.

On n'est pas parvenu à combiner l'arsenic en proportions définies avec le cuivre.

AZOTATE DE DEUTOXYDE DE CUIVRE. $CuO,AzO^5,4HO$.

CuO	496,60	30,62
AzO^5	675,00	41,62
$4HO$	450,00	27,76
	1621,60	100,00

L'azotate de deutoxyde de cuivre est un sel bleu, déliquescent, soluble dans l'alcool ; il se décompose par la chaleur, et donne d'abord de l'azotate de cuivre basique qui est vert et à peine soluble dans l'eau ; une chaleur plus forte le transforme en deutoxyde de cuivre.

Il est réduit facilement, et quelquefois avec explosion, par le charbon.

Il agit vivement sur l'étain sous l'influence d'une faible chaleur. Si l'on enveloppe de l'azotate de cuivre avec une feuille d'étain, et qu'on le

frappe avec un marteau sur un tas d'acier, l'étain s'oxyde avec ignition et se transforme en acide stannique.

On prépare l'azotate de cuivre en attaquant le cuivre par l'acide azotique étendu d'eau : $3Cu + 4AzO^5 = 3(CuO,AzO^5) + AzO^2$.

L'azotate de cuivre n'est pas connu à l'état anhydre : ce sel contient ordinairement 4 équivalents d'eau, et cristallise en prismes d'un bleu foncé. Quelquefois les cristaux sont d'un bleu plus clair, et contiennent 6 équivalents d'eau.

Le sous-azotate de cuivre $(CuO)^4,AzO^5$ contient toujours 3 équivalents d'eau, soit qu'on le prépare en décomposant l'azotate neutre par la chaleur, soit en précipitant la dissolution de ce même sel par l'ammoniaque. (M. Gerhardt.)

Le sous-azotate de cuivre, mis en digestion, pendant quelques minutes, avec de l'ammoniaque caustique, se décompose en produisant de l'azotate de cuivre ammoniacal et un précipité d'hydrate de deutoxyde de cuivre d'un bleu d'azur. Cet hydrate retient quelques traces d'ammoniaque qu'il perd à 130° en devenant vert; il a alors pour formule : CuO,HO.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution très concentrée d'azotate de cuivre, on obtient par l'évaporation ou le refroidissement de la dissolution, des cristaux d'un bleu d'azur qu'on peut considérer comme formés d'*amidure de cuivre* et d'azotate d'ammoniaque : $CuAzH^2,AzH^3,HO,AzO^5$ (M. Kane.) On avait cru d'abord que ces cristaux étaient composés d'oxyde de cuivre ammoniacal et d'azotate d'ammoniaque.

Ce sel est soluble dans l'eau, et cristallise par évaporation de la liqueur sans avoir éprouvé d'altération.

SULFATE DE PROTOXYDE DE CUIVRE. Cu^2O,SO^3.

Lorsqu'on attaque le cuivre par de l'acide sulfurique concentré, il se dépose une poudre brune qui est considérée par quelques chimistes comme du sulfate de protoxyde de cuivre.

Cette poudre, lavée et séchée rapidement, se dissout dans l'acide azotique, en produisant un dégagement de vapeurs rutilantes; elle se dédouble facilement en cuivre et en sulfate de deutoxyde de cuivre : $Cu^2O,SO^3 = Cu + CuO,SO^3$.

Le sulfate de cuivre du commerce contient quelquefois une petite quantité de sulfate de protoxyde de cuivre.

SULFATE DE DEUTOXYDE DE CUIVRE. $CuO,SO^3,5HO$.

CuO	496,60	31,84
SO^3	500,00	32,06
$5HO$	562,50	36,10
	1559,10	100,00

Le sulfate de bi-oxyde de cuivre est le plus important des sels de cuivre; on lui donne souvent, dans le commerce, les noms de *vitriol bleu, couperose bleue.*

Ce sel est d'un très beau bleu; il cristallise en parallélipipèdes obliques, contenant 5 équivalents d'eau. Sa densité est 2,19. Il se dissout dans 4 parties d'eau froide, et dans 2 parties d'eau bouillante; sa dissolution est bleue. Il est complétement insoluble dans l'alcool. Exposé à l'air sec, il s'effleurit, perd 2 équivalents d'eau et devient opaque; à 100°, il ne retient plus qu'un seul équivalent d'eau; vers 200°, il se transforme en une poudre presque blanche, qui est du sulfate de cuivre anhydre: cette poudre redevient bleue, et se redissout lorsqu'on la met en contact avec l'eau. Le sulfate de cuivre, porté à une température plus élevée, se décompose complétement et laisse un résidu de deutoxyde de cuivre ou d'oxyde intermédiaire.

Le sulfate de cuivre hydraté peut se combiner en toutes proportions avec les sulfates de cobalt, de nickel et de zinc.

Lorsqu'on mêle à une dissolution de sulfate de cuivre un grand excès de sulfate de fer, on obtient, par l'évaporation et le refroidissement, des parallélipipèdes obliques d'un sulfate double, dans lequel le sulfate de cuivre, au lieu de contenir 5 équivalents d'eau, en renferme 7 comme le sulfate de fer lui-même. Réciproquement, les cristaux formés par un mélange de ces deux sels, dans lequel le sulfate de cuivre est en excès, contiennent, comme le sulfate de cuivre à l'état de liberté, 5 équivalents d'eau.

Le sulfate de cuivre anhydre absorbe le gaz ammoniac sec, et forme le composé suivant : $(CuO,SO^3)^2,(AzH^3)^5$. Dissous dans l'ammoniaque liquide, ce sel laisse déposer des cristaux qui ont pour formule : $CuO,SO^3,(AzH^3)^2,HO$. Il perd 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'ammoniaque, à 150°. A une température plus élevée, il se décompose complétement; il se dégage de l'ammoniaque et du sulfite d'ammoniaque; le résidu paraît formé de sulfates de bi-oxyde et de protoxyde de cuivre.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de sulfate de cuivre avec du zinc métallique, on obtient un précipité de cuivre très divisé, qui doit être séché dans un courant d'hydrogène, car il s'oxyde très facilement quand il est humide (M. Bœttger.) Le métal très divisé obtenu de cette

manière (ou celui qu'on prépare en réduisant par l'hydrogène, à une température peu élevée, l'oxyde de cuivre finement pulvérisé) peut servir à prendre des empreintes de médailles ; on recouvre le relief qu'il s'agit de reproduire d'une couche de la poudre métallique que l'on comprime fortement à l'aide d'une presse ou même d'un marteau. Le métal étant porté ensuite à la température rouge prend autant de ténacité que le cuivre laminé. Les empreintes ainsi produites sont d'une netteté remarquable. (M. Osann.)

Le sulfate de cuivre en dissolution dans l'eau est décomposé à froid par le phosphore au bout d'un temps suffisamment long (MM. Bœck et Vogel). On obtient ainsi un dépôt cristallin de cuivre métallique qui peut présenter des octaèdres isolés et bien définis quand on a le soin de plonger dans la dissolution, en même temps que des bâtons de phosphore, des fils de cuivre bien décapés, et des cristaux de sulfate de cuivre, afin que la liqueur soit toujours saturée. Le phosphore finit par disparaître complétement, et l'on trouve souvent du phosphure de cuivre noir et pulvérulent mélangé avec le cuivre métallique. (M. Wœhler.)

Préparation.

On prépare le sulfate de cuivre :

1° En grillant les pyrites de cuivre et en les traitant ensuite par l'eau pour dissoudre le sulfate de cuivre formé ; dans ce cas le sulfate de cuivre contient presque toujours des sulfates de fer et de zinc : dans les usines à cuivre on obtient ainsi, comme produit accessoire, de grandes quantités de sulfate de cuivre.

2° En arrosant du cuivre avec de l'acide sulfurique faible, et laissant le métal se sulfatiser au contact de l'air.

3° En faisant chauffer du cuivre avec de l'acide sulfurique concentré : $2(SO^3,HO) + Cu = 2HO + CuO,SO^3 + SO^2$.

4° En décomposant le sulfate d'argent par le cuivre, dans l'opération de l'affinage.

Usages.

Le sulfate de cuivre est employé en médecine, comme léger escarrotique ; il sert aussi à chauler les blés, en détruisant un champignon particulier, l'*uredo*, qui se développe dans les grains. On l'emploie pour préparer les sels de cuivre insolubles qui s'obtiennent par double décomposition.

On s'en sert dans la teinture en noir, et dans la préparation de l'encre. La galvanoplastie en fait maintenant une consommation assez considérable.

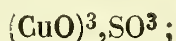
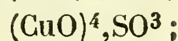
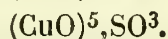
Le sulfate de cuivre sert dans la préparation du *magistral* pour le traitement des minerais d'argent par le procédé d'amalgamation américaine.

Ce sel, privé par la chaleur de son eau de cristallisation, peut être employé pour concentrer l'alcool : on le mêle en poudre fine avec ce liquide, et l'on distille le mélange après quelques heures de contact ; l'eau est retenue par le sulfate de cuivre.

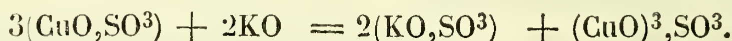
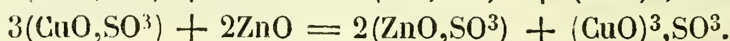
La plus grande partie du sulfate de cuivre qu'on trouve dans le commerce provient de l'affinage de l'argent.

SOUS-SULFATES DE CUIVRE.

L'acide sulfurique forme, avec l'oxyde de cuivre, trois sels basiques qui ont pour formules :


$(CuO)^3,SO^3$;

$(CuO)^4,SO^3$;

$(CuO)^5,SO^3$.

Le sulfate tribasique $(CuO)^3,SO^3$ contient toujours 2 équivalents d'eau (M. D. Smith). Il se présente sous la forme d'une poudre d'un vert pâle qu'on peut obtenir : 1° en faisant bouillir du sulfate de cuivre en léger excès avec de l'oxyde de cuivre ; 2° en traitant une dissolution de sulfate de cuivre par une quantité de potasse ou d'oxyde de zinc insuffisante pour décomposer entièrement ce sel :


$$3(CuO,SO^3) + 2KO = 2(KO,SO^3) + (CuO)^3,SO^3.$$

$$3(CuO,SO^3) + 2ZnO = 2(ZnO,SO^3) + (CuO)^3,SO^3.$$

Le sulfate quadribasique $(CuO)^4,SO^3,4HO$ peut être préparé en mêlant à froid une dissolution de sulfate neutre de cuivre avec de l'hydrate d'oxyde de cuivre bien lavé, ou en décomposant, par une ébullition prolongée, le sulfate de cuivre ammoniacal. Ce sel basique perd 1 équivalent d'eau lorsqu'on le porte à une température de 215 à 240°.

Le précipité d'un bleu pâle qui se forme lorsqu'on précipite une dissolution étendue de sulfate de cuivre par une dissolution également très faible de potasse caustique, en s'arrêtant au moment où la liqueur manifeste une réaction à peine alcaline, constitue un troisième degré d'hydratation du sulfate de cuivre quadribasique : $(CuO)^4,SO^3,5HO$.

Le sulfate de cuivre quadribasique hydraté existe dans la nature ; on l'a trouvé au Mexique et en Islande.

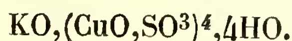
En précipitant du sulfate de cuivre par de la potasse caustique en léger excès, en présence d'une quantité d'eau considérable, on peut obtenir un sulfate de cuivre pentabasique : $(CuO)^5,SO^3,5HO$. (M. D. Smith.)

SULFATE DOUBLE DE CUIVRE ET DE POTASSE.

On forme ce sel double en concentrant une dissolution qui contient des équivalents égaux de sulfate de potasse et de sulfate de cuivre ; il

cristallise avec la plus grande facilité en gros prismes rhomboïdaux d'un bleu pâle, qui ont pour formule : $(CuO,SO^3),(KO,SO^3),7HO$. (M. J. Pierre.)

Le sulfate de cuivre et le sulfate neutre de potasse se décomposent mutuellement ; la liqueur retient en dissolution du bisulfate de potasse et un sulfate double de cuivre et de potasse représenté par la formule $(CuO,SO^3),(KO,SO^3),6HO$. Il se forme en même temps un précipité cristallin, de couleur verte, qui a pour formule :

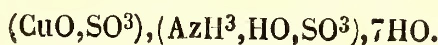


$$KO,(CuO,SO^3)^4,4HO.$$

Ce sel est décomposé par l'eau bouillante en sulfate neutre de cuivre, sulfate de cuivre tribasique et sulfate double de cuivre et de potasse. (M. Persoz.)

SULFATE DOUBLE DE CUIVRE ET D'AMMONIAQUE.

On prépare ce sel comme le sel de potasse ; il a pour formule :



$$(CuO,SO^3),(AzH^3,HO,SO^3),7HO.$$

SULFITES DE CUIVRE.

Les sulfites simples de protoxyde et de deutoxyde de cuivre ne sont pas connus à l'état de liberté. Les sulfites doubles de cuivre, qui sont assez nombreux, peuvent être classés de la manière suivante.

I. SULFITES DOUBLES DE PROTOXYDE ET DE DEUTOXYDE DE CUIVRE.

1° *Sulfite jaune.* $(Cu^2O,SO^2),(CuO,SO^2),5HO$. — Ce composé est amorphe, d'un jaune un peu verdâtre, soluble dans les acides acétique et sulfureux étendus, ainsi que dans les sels de deutoxyde de cuivre qu'il colore en vert-émeraude. L'action de la potasse le transforme en mélange de protoxyde et de deutoxyde de cuivre, de couleur verdâtre. L'ammoniaque le dissout en prenant une teinte d'un bleu foncé.

On obtient ce composé à l'état de pureté en versant peu à peu de l'acide sulfureux dans une dissolution d'acétate de cuivre. Il se produit aussi quand on précipite un sel de deutoxyde de cuivre par un sulfite alcalin ; mais il retient alors une certaine quantité du sulfite employé à sa préparation. (M. Péan de Saint-Gilles.)

2° *Sulfite rouge.* $(Cu^2O,SO^2),(CuO,SO^2),2HO$. — Ce sulfite a été décrit pour la première fois par M. Chevreul et analysé par M. Rammelsberg. Il est d'un rouge foncé, cristallin, insoluble dans l'eau et les acides étendus. Il se dissout dans les acides acétique et sulfureux, qui le laissent déposer sous la forme d'octaèdres ou d'aiguilles. L'action de la potasse le

transforme en un mélange de protoxyde et de deutoxyde de cuivre anhydre, de couleur brunâtre.

Le sulfite rouge prend naissance quand le sulfite jaune reste en contact avec une liqueur acide qui lui enlève 3 équivalents d'eau.

II. COMBINAISONS DES SULFITES DE CUIVRE AVEC LES SULFITES ALCALINS.

Ces sulfites doubles sont tous incolores et se forment par l'action des sulfites alcalins en excès sur les sels de cuivre. Ils s'altèrent promptement à l'air humide en donnant naissance aux composés précédents.

Il est difficile d'obtenir les sels doubles de potasse et de soude à l'état de pureté. On connaît deux sulfites de cuivre et d'ammoniaque : le premier est soluble dans l'eau et cristallise en prismes volumineux; il est représenté par $(Cu^2O,SO^2),(AzH^3,HO,SO^2)^7,10HO$. Le second est insoluble dans l'eau et a pour formule $(Cu^2O,SO^2),(AzH^3,HO,SO^2)$. (M. Rogojski.)

Quand on mélange une dissolution de sulfite d'ammoniaque avec une dissolution de sulfate de cuivre, après les avoir préalablement saturées d'acide sulfureux, on obtient au bout de quelque temps des cristaux d'un vert clair, qui ne se redissolvent plus dans leur eau mère, et dont la composition est représentée par :



$$[(Cu^2O,SO^2),(CuO,SO^2),5HO],[(Cu^2O,SO^2),(AzH^3,HO,SO^2)]$$

Le sulfite de potasse produit une combinaison semblable à la précédente, dans les mêmes circonstances. Mais le sulfite de soude ne se comporte pas de la même manière. (M. Péan de Saint-Gilles.)

CARBONATES DE CUIVRE.

L'acide carbonique et le deutoxyde de cuivre se combinent en plusieurs proportions. On connaît en outre un carbonate neutre de protoxyde de cuivre qu'on obtient en versant peu à peu une dissolution chlorhydrique de protochlorure de cuivre dans une dissolution de carbonate de soude. (M. Colin.)

CARBONATE DE CUIVRE BIBASIQUE. $(CuO)^2,CO^2,HO$.

2CuO	993,20	71,93
CO^2	275,00	19,91
HO	112,50	8,16
	1380,70	100,00

On obtient ce sel en précipitant à froid un sel de cuivre par un carbonate alcalin. Il se présente sous la forme d'une poudre bleuâtre, volumineuse, qui devient grenue et prend une couleur verte lorsqu'on chauffe

légèrement l'eau qui la tient en suspension ; elle perd alors 1 équivalent d'eau sans dégager d'acide carbonique, et se transforme en $(CuO)^2,CO^2$. (M. Brunner.)

Par une ébullition prolongée ce sel perd son acide carbonique, et laisse déposer une poudre d'un brun noir qui est de l'oxyde anhydre CuO.

Le carbonate de cuivre bibasique monohydraté est employé dans la peinture à l'huile, sous le nom de *vert minéral*.

Ce sel existe dans la nature et constitue la *malachite*. Il est très dur, d'une densité égale à 3,5 ; il peut recevoir un beau poli : on l'emploie pour faire des objets d'art, tels que des coupes, des statuettes, etc. La malachite a pour forme principale un prisme droit rhomboïdal ; on la trouve quelquefois cristallisée régulièrement, mais en général en masses concentriques et compactes, à cassure soyeuse. Les plus beaux échantillons de malachite viennent des monts Ourals.

On peut produire artificiellement de la malachite par la méthode suivante : on abandonne un fragment de carbonate de chaux poreux au contact d'une dissolution d'azotate de cuivre ; le carbonate de chaux se recouvre de petits cristaux bleus d'azotate de cuivre basique qui se changent ensuite en malachite par l'action prolongée d'une dissolution de bicarbonate de potasse. (M. Becquerel.)

CARBONATE SESQUIBASIQUE HYDRATÉ. $(CuO)^3,(CO^2)^2,HO$.

3CuO	1489,80	69,21
$2CO^2$	550,00	25,55
HO	112,50	5,24
	2152,30	100,00

Ce sel existe dans la nature; il est remarquable par sa belle couleur bleue foncée; on le connaît sous les noms d'*azur de cuivre* et de *bleu de montagne* ou d'*azurite*. Il est d'un bleu de ciel, quand il est réduit en poudre, et constitue les *cendres bleues naturelles*. La *pierre d'Arménie* est du quartz ou du calcaire imprégné de carbonate de cuivre sesquibasique. Ce carbonate de cuivre a été longtemps exploité à Chessy, près de Lyon ; mais ce gisement paraît épuisé.

On fabrique en Angleterre des *cendres bleues artificielles*, par un procédé qui est tenu secret. Ce carbonate présente la même composition que le *bleu de montagne ;* il est toujours mêlé à des matières étrangères, et particulièrement avec du sulfate de chaux : on l'emploie surtout dans la fabrication des papiers peints.

CARBONATE DE CUIVRE NEUTRE. CuO,CO^2.

Jusqu'à présent ce sel n'a pu être produit artificiellement. Lorsqu'on cherche à le préparer par double décomposition en traitant un sel de cuivre par un carbonate neutre, il se dégage de l'acide carbonique, et l'on obtient un carbonate bleu qui est bibasique.

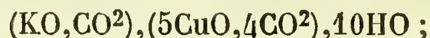
Le carbonate de cuivre neutre et anhydre CuO,CO^2 se rencontre dans la nature. Les échantillons en sont assez rares ; il est d'un brun noirâtre foncé, en petites masses compactes et terreuses : on le nomme *mysorine*.

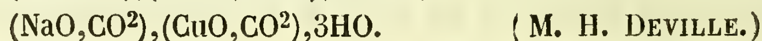
On avait pendant longtemps confondu le carbonate neutre de cuivre avec la poudre noire qu'on obtient lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau le carbonate de cuivre bibasique. Cette poudre est un carbonate basique mêlé d'oxyde de cuivre anhydre; une ébullition prolongée chasse complétement l'acide carbonique de ce sel. (Gay-Lussac.)

On a obtenu un carbonate de cuivre ammoniacal CuO,CO^2,AzH^3, cristallisé en grandes aiguilles d'un bleu foncé, en dissolvant des carbonates bibasique ou sesquibasique de cuivre dans du carbonate d'ammoniaque, et en versant dans la liqueur une certaine quantité d'alcool ; au bout de quelque temps, il se dépose de longues aiguilles d'un bleu intense. Ce sel est rapidement décomposé par l'eau en carbonate d'ammoniaque et en carbonate de cuivre bibasique.

En étendant d'une grande quantité d'eau la liqueur bleue qui a laissé déposer des cristaux de carbonate de cuivre ammoniacal, on obtient un sel bleu qui, desséché entre 50 et 60°, a pour formule : $(CuO)^3,CO^2,3HO$. Ce sel, chauffé à 220°, prend la teinte verte de l'acétate de cuivre, perd 1 équivalent d'eau, et devient alors : $(CuO)^3,CO^2,2HO$. (M. Favre.)

Le carbonate de cuivre bibasique se dissout dans les bicarbonates de potasse et de soude, et forme des carbonates doubles cristallisables, qui sont représentés par les formules suivantes :


$(KO,CO^2),(5CuO,4CO^2),10HO$;


$(NaO,CO^2),(CuO,CO^2),3HO$. (M. H. Deville.)

En résumé, l'acide carbonique forme avec le bi-oxyde de cuivre les sels suivants :

CuO,CO^2, carbonate neutre de cuivre (natif) ;
$(CuO)^3,(CO^2)^2$, cendres bleues natives, carbonate de Chessy ;
$(CuO)^2,CO^2$, malachite, carbonate obtenu par double décomposition ;
$(CuO)^3,CO^2$, carbonate tribasique (artificiel).

Dans ces formules, on a négligé l'eau d'hydratation dont la proportion a été indiquée précédemment.

PHOSPHATES ET ARSÉNIATES DE CUIVRE.

Les phosphates et les arséniates de cuivre sont insolubles ; on les prépare par double décomposition.

Les arséniates et les phosphates basiques sont très nombreux ; ils se trouvent cristallisés dans la nature, et constituent des minerais assez rares qui existent principalement dans le comté de Cornouailles. Les cuivres arséniatés portent les noms de : *érinite*, *liroconite*, *olivénite*, *aphanèse*, *euchroïte*.

ARSÉNITE DE CUIVRE (VERT DE SCHÉELE). $(CuO)^2,AsO^3$.

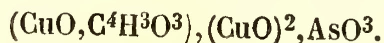
2CuO.	993,20	44,52
AsO^3	1237,50	55,48
	2230,70	100,00

Ce sel est hydraté ; sa couleur est d'un beau vert. On le prépare par voie humide en précipitant un sel de cuivre par un arsénite alcalin. Il est employé en peinture et dans la fabrication des papiers peints sous le nom de *vert de Schéele*.

L'arsénite de cuivre se dissout dans la potasse ; on obtient ainsi une liqueur bleue qui laisse déposer au bout de quelque temps du protoxyde de cuivre, et qui retient en dissolution de l'arséniate de potasse. (M. A. Reynoso.)

L'ammoniaque dissout aisément l'arsénite de cuivre ; la dissolution, qui est d'un beau bleu céleste, laisse déposer des cristaux prismatiques, bleus, insolubles dans l'eau, et qu'on peut regarder comme un arséniate de cuivre ammoniacal $(CuO)^3,AsO^5,3AzH^3,4HO$. Ce composé ne prend naissance que si la dissolution ammoniacale, mêlée d'un peu d'alcool, s'évapore spontanément à l'air libre ; par l'évaporation à l'abri de l'air, elle laisse déposer l'arsénite de cuivre non altéré. (M. Girard.)

En faisant réagir l'acide arsénieux sur l'acétate de cuivre bibasique (vert-de-gris), on obtient un sel double d'un très beau vert, que l'on nomme *vert de Schweinfurth*, et qui a pour formule :



$$(CuO,C^4H^3O^3),(CuO)^2,AsO^3.$$

Ce corps est employé en peinture.

Le vert de Schweinfurth a été découvert en 1814 par Rusz et Sattler, à Schweinfurth. Pour le préparer en grand, on fait bouillir 10 parties de vert-de-gris avec 10 parties d'eau dans une chaudière de cuivre ; on passe la liqueur à travers un tamis, qui retient les impuretés que renferme le vert-de-gris du commerce, et on la verse peu à peu dans une dissolution bouillante de 8 parties d'acide arsénieux dans 100 parties d'eau. Il faut avoir soin de maintenir constamment la liqueur en ébullition. Il se

forme un précipité vert, qui tourne quelquefois au gris, quand le vert-de-gris employé contient un grand excès d'oxyde de cuivre; on remédie à cet inconvénient en ajoutant de l'acide acétique ou du vinaigre. Les proportions indiquées ci-dessus donnent environ 15 parties de vert.

On peut aussi dissoudre 1 partie de vert-de-gris dans du vinaigre à l'aide de la chaleur, et ajouter peu à peu à la liqueur bouillante 1 partie d'acide arsénieux ; ou encore faire digérer à chaud avec du vinaigre de l'arsénite de cuivre récemment précipité.

SILICATES DE CUIVRE.

La silice peut se combiner avec le protoxyde et le deutoxyde de cuivre.

Le silicate de protoxyde de cuivre est d'un beau rouge pourpre; on l'emploie dans la préparation des verres rouges pour vitraux.

Le silicate de deutoxyde de cuivre est vert; on le trouve dans la nature; il constitue un minéral très rare, connu sous le nom de *dioptase*, qui cristallise en hexaèdres transparents d'un éclat vitreux.

CHROMATES DE CUIVRE.

Le *chromate neutre de cuivre* $CuO,CrO^3,5HO$ est un sel soluble, qui cristallise en prismes verts, et qu'on obtient en saturant de l'acide chromique avec de l'oxyde ou du carbonate de cuivre.

Le *bichromate de cuivre* $CuO,2CrO^3$ se présente sous la forme d'une masse verte, incristallisable.

Le *chromate de cuivre tribasique* $(CuO)^3,CrO^3,2HO$ s'obtient en précipitant à chaud le sulfate de cuivre par le chromate neutre de potasse, et lavant pendant longtemps le précipité à l'eau bouillante. Le chromate de cuivre tribasique est décomposé par la chaleur en un mélange d'oxyde de cuivre et de chromite de cuivre CuO,C^2O^3, qu'on peut séparer au moyen de l'acide chlorhydrique qui ne dissout que l'oxyde de cuivre. (M. Persoz.)

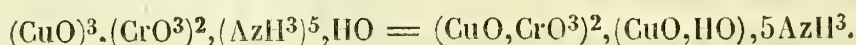
Lorsqu'on traite de l'oxyde de cuivre hydraté par une dissolution de bichromate de potasse, on obtient un sel double représenté par :



$$(KO,CrO^3),[(CuO)^3,CrO^3],3HO.$$ (M. Knop.)

Le *chromate de cuivre quadribasique* $(CuO)^4,CrO^3,5HO$ est un précipité brun-chocolat qu'on obtient en mêlant des dissolutions bouillantes de sulfate et de chromate neutre de cuivre.

Quand on ajoute de l'ammoniaque dans une dissolution très concentrée de bichromate de cuivre et qu'on y verse de l'alcool, on obtient des cristaux d'un vert foncé qui ont pour composition :



$$(CuO)^3,(CrO^3)^2,(AzH^3)^5,HO = (CuO,CrO^3)^2,(CuO,HO),5AzH^3.$$

ALLIAGES DE CUIVRE.

Le cuivre se combine avec presque tous les métaux, et forme plusieurs alliages dont les arts tirent un grand parti.

Le cuivre et le fer ne se combinent qu'avec difficulté. Cependant le produit brun qui provient de la réduction du sulfure double de cuivre et de fer, et que l'on nomme *cuivre noir*, doit être considéré comme un alliage de cuivre et de fer, qui renferme de petites quantités de soufre et de métaux étrangers.

ALLIAGES DE CUIVRE ET DE ZINC.

Les alliages de cuivre et de zinc sont employés en grande quantité dans l'industrie; leur prix est moins élevé que celui du cuivre. On leur donne les noms de : *laiton*, *cuivre jaune*, *or de Manheim*, *pinschbech*, *métal du prince Robert*, *similor*, *chrysocale*.

Le zinc, en s'alliant au cuivre, en pâlit la couleur; employé en certaines proportions, il lui communique la teinte de l'or; en proportion plus grande, il lui donne une couleur d'un jaune verdâtre; quand il entre pour plus de moitié dans l'alliage, il le rend gris bleuâtre.

En général, chacun de ces alliages a une densité plus grande que la moyenne des densités des deux métaux qui le constituent.

Ils sont plus fusibles que le cuivre ; lorsqu'on les chauffe en vase clos, ils perdent une quantité de zinc qui augmente avec la température à laquelle on les soumet. A la température de 150° du pyromètre, l'alliage contient encore 3 ou 4 pour 100 de zinc (M. Berthier). Toutefois la calcination d'un alliage de zinc et de cuivre, dans le moufle d'un fourneau d'essayeur, volatilise le zinc d'une manière complète; aussi peut-on doser cet alliage en chauffant le cuivre que contient le laiton, pendant plusieurs heures, dans un petit creuset rempli de poussier de charbon; la proportion de zinc est indiquée par la perte de poids qu'éprouve l'alliage : le bouton de cuivre rouge ne doit pas diminuer de poids par une seconde cémentation dans du charbon.

Quand le laiton est fondu au contact de l'air, une partie du zinc s'oxyde; en enlevant de temps en temps la couche d'oxyde qui recouvre le bain métallique, on parvient à oxyder tout le zinc.

Les alliages qui contiennent le tiers de leur poids de zinc sont ductiles et malléables à froid; mais ils deviennent très cassants à chaud.

Lorsque ces alliages sont destinés à être travaillés au tour, on y ajoute une certaine quantité de plomb pour leur donner de la *sécheresse*, et les empêcher de graisser la lime; l'addition de l'étain, même en proportion très faible, leur donne de la dureté.

FABRICATION DU LAITON.

On emploie dans la fabrication du laiton, comme matières propres à fournir le zinc, le zinc métallique, la calamine, les cadmies des hauts fourneaux et la blende grillée.

Le cuivre est employé ordinairement à l'état de *cuivre rosette;* on y ajoute des débris de toutes sortes d'ustensiles de cuivre rouge ou de cuivre jaune.

Lorsqu'on fait entrer la calamine dans la fabrication du laiton, on obtient toujours un alliage qui ne renferme pas plus de 20 pour 100 de zinc et que l'on nomme *arcot.* Comme le laiton ordinaire est formé de 66 de cuivre et de 34 de zinc, il est nécessaire d'ajouter à la masse une certaine quantité de zinc métallique.

On a généralement abandonné la fabrication du laiton avec la calamine; on produit maintenant le laiton directement au moyen du cuivre et du zinc.

La fusion du laiton s'opère dans des creusets de terre réfractaire qui sont chauffés à la houille dans des fours de forme ovoïde.

Dans quelques usines françaises, on fabrique le laiton dans des fours à réverbère ; ce procédé permet de réaliser une économie de combustible, mais donne un déchet assez considérable sur les matières premières.

Lorsque le laiton est bien formé et fondu, on le coule en planches ou en bandes de différentes grandeurs, entre deux plaques de granite mobiles l'une sur l'autre.

Nous donnerons ici la composition des principaux laitons employés dans le commerce :

	LAITON des TOURNEURS.	LAITON des DOREURS.	LAITON pour LA TRÉFILERIE.	CHRYSOCALE.
Cuivre.	64,8	64,45	64,2	88
Zinc.	32,8	32,44	33,1	6
Plomb.	2,0	2,86	0,4	»
Étain	0,4	0,25	0,4	6

Le laiton qui doit être travaillé au marteau contient environ 70 de cuivre et 30 de zinc.

On donne le nom de *similor* à différents alliages qui présentent les compositions suivantes :

Cuivre.	80	84	86	88
Zinc.	20	16	14	12

Ces alliages ressemblent d'autant plus à l'or qu'ils contiennent moins

de zinc. On appelle ordinairement *tombac* ou *cuivre blanc* un alliage qui se compose de 97 de cuivre, 2 de zinc et 1 d'arsenic ; il sert pour fabriquer les instruments de physique, les boutons, etc.

Le *bronze* ou *airain* est presque toujours un alliage de cuivre et d'étain. Mais souvent on y introduit une petite quantité de fer, de zinc et de plomb, et l'on obtient ainsi des alliages qui se rapprochent beaucoup du laiton ordinaire. Ainsi l'alliage des statues des frères Keller, habiles fondeurs du temps de Louis XIV, présente la composition suivante :

Cuivre	91,22
Zinc	5,57
Étain	1,78
Plomb	1,43
	100,00

ALLIAGES DE CUIVRE ET D'ÉTAIN. — BRONZE.

Le bronze était employé par les anciens pour la confection des instruments aratoires, des armes, etc., avant qu'ils connussent le fer et l'acier.

Cet alliage sert aujourd'hui pour faire des canons, des cloches, des statues, des objets moulés, des timbres d'horlogerie, des miroirs de télescopes, etc.

Le bronze est plus dur et plus fusible que le cuivre. Il s'oxyde moins facilement à l'air que ce métal. Sa densité est plus grande que la moyenne des densités des métaux dont il est formé : elle est comprise entre les nombres 8,76 et 8,87.

Lorsqu'on maintient le bronze fondu au contact de l'air, l'étain s'oxyde beaucoup plus rapidement que le cuivre, et ce dernier métal finit par rester pur. On peut encore retirer le cuivre du bronze en le chauffant avec une certaine quantité du même alliage préalablement oxydé.

Les alliages de cuivre et d'étain ont une grande tendance à se décomposer par *liquation*. Ils se séparent, même pendant la fusion, en deux autres alliages : l'un avec excès d'étain, qui surnage et qui est très fusible, l'autre plus lourd, et qui est très riche en cuivre. La liquation qui a lieu pendant le refroidissement des alliages de cuivre et d'étain prouve qu'il est impossible d'obtenir de grandes pièces de bronze homogènes. Cet inconvénient est très grave dans la fonte des canons de bronze ; car la pièce étant formée d'alliages de fusibilités différentes, après un certain nombre de coups, il s'y établit des *logements* ou *sifflets* qui nuisent à la solidité de la pièce et à la justesse du tir.

Le bronze présente la propriété curieuse d'acquérir par la trempe assez de malléabilité pour pouvoir être travaillé au marteau ; si on le laisse refroidir lentement en le soumettant au recuit, il devient dur, cassant et très sonore (M. D'Arcet). On utilise cette propriété du bronze dans la

fabrication des tamtams, des cymbales, des médailles, des monnaies, Les objets de bronze étant une fois coulés, sont trempés, et peuvent alors être travaillés au marteau, au tour, ou frappés au balancier ; on leur rend ensuite leur dureté par le recuit.

Composition des différents bronzes.

Bronze des canons en France	Cuivre	100
	Étain	11
Tamtams et cymbales	Cuivre	80
	Étain	20
Miroirs des télescopes	Cuivre	66
	Étain	33
Métal d'un miroir chinois	Cuivre	8
	Plomb	1
	Antimoine	1
Métal des cloches en Angleterre	Cuivre	80
	Étain	10,1
	Zinc	5,6
	Plomb	4,3
Métal des cloches en France	Cuivre	78
	Étain	22
Médailles	Cuivre	94 à 96
	Étain	4 à 6
	Zinc	4 à 5 millièmes.

Les sous et les centimes en circulation en France ont des compositions assez variables ; ces monnaies basses peuvent cependant se ramener à trois types :

1° Les sous rouges de Louis XV et de Louis XVI ;

2° Les sous de cloches (simples et doubles) ;

3° Les sous de *cloches affinées* (tête de Liberté), simples et doubles.

Les sous rouges ont été frappés avec des flans de cuivre du commerce. Ils contiennent au plus 0,50 ou 0,75 pour 100 de métaux étrangers.

Les sous de cloches varient beaucoup dans leur composition : on peut cependant évaluer à 86 pour 100 la quantité de cuivre qu'ils renferment ; les 14 centièmes restant consistent principalement en étain, mais on y trouve aussi du zinc, du fer, du plomb, des traces d'arsenic, de soufre et d'antimoine.

Les sous de métal de cloches affiné (5 et 10 centimes), portant une tête de Liberté et frappés sous la république, contiennent 94 à 95 centièmes de cuivre et 3 à 4 centièmes d'étain. On y rencontre de petites quantités des métaux indiqués précédemment, et surtout du plomb, dont la proportion est environ de 1 centième.

Les nouvelles monnaies de bronze à l'effigie de Napoléon III contiennent, en moyenne, 95 de cuivre, 4 d'étain et 1 de zinc. Comme elles sont

faites avec les anciennes pièces de cuivre rouge et de métal affiné, on y rencontre aussi du plomb dont la proportion est ordinairement comprise entre 2 et 12 millièmes.

Les monnaies basses des pays étrangers, à part quelques exceptions très rares, sont faites avec du cuivre rouge presque pur.

Les sous des colonies françaises, frappés sous le règne de Charles X, ont à peu près la composition du bronze des médailles.

Lorsque la proportion de l'étain dépasse 7 à 8 centièmes, les monnaies de bronze prennent beaucoup de dureté, et il est très difficile de leur donner une belle empreinte.

Les *monnerons*, ou *médailles de confiance*, frappées à la fin du règne de Louis XVI, sont remarquables par leur parfaite conservation et la délicatesse de leurs empreintes. Ces médailles étaient destinées à être échangées contre des assignats. Elles sont formées de 97 à 98 centièmes de cuivre, et de 2 à 3 centièmes de zinc et d'étain qui se trouvent unis en proportions à peu près égales.

Comme la valeur du zinc est moindre que celle du cuivre, et surtout que celle de l'étain, les fondeurs en bronze en introduisent toujours une certaine quantité dans le bronze destiné au moulage; la présence du zinc ne paraît pas du reste altérer les qualités des bronzes moulés.

Ces alliages, avant d'être livrés au commerce, sont souvent *bronzés*, c'est-à-dire recouverts d'un enduit qui, tout en modifiant leur couleur, tend à les préserver de l'altération.

Pour bronzer les médailles et leur donner l'apparence du *bronze florentin*, on les soumet à la préparation suivante :

On fait une pâte homogène avec 500 grammes de vert-de-gris, 475 grammes de sel ammoniac, 1 décilitre 1/2 à 2 décilitres de vinaigre fort; on fait bouillir cette pâte pendant vingt minutes avec 8 à 10 litres d'eau dans une capsule de cuivre, et l'on décante le liquide clair.

On introduit dans une casserole de cuivre une partie de cette liqueur, et l'on y met les pièces à bronzer, en les séparant avec quelques morceaux de bois blanc, pour les empêcher d'adhérer entre elles; une ébullition d'un quart d'heure suffit pour les bronzer.

La composition qui sert à mettre le cuivre au *vert antique* est formée d'un demi-litre de vinaigre blanc, $7^{gr},6$ de sel ammoniac, $7^{gr},6$ de sel marin, 15,2 d'ammoniaque liquide; elle s'applique au pinceau.

FABRICATION DES BOUCHES A FEU.

Le bronze des canons est toujours un alliage de cuivre et d'étain. Pour les canons de 8 et au-dessous, l'alliage est formé de 100 de cuivre et de 8 d'étain; les pièces de 12 et au-dessus sont faites avec un bronze qui contient 100 de cuivre et 11 d'étain.

Les fondeurs de canons emploient différents métaux qui portent les

noms de *métaux neufs*, de *vieux bronze*, et de *bronze de fabrication*. Les métaux neufs sont le cuivre et l'étain du commerce ; le vieux bronze se compose de bouches à feu hors de service; le bronze de fabrication comprend tous les débris qui proviennent des ateliers d'une fonderie.

Les différentes matières qui doivent former le bronze des canons se mélangent en général dans les proportions suivantes :

Pour 1000 kilogrammes de bouches à feu terminées, on emploie :

222	cuivre neuf;
33	étain neuf;
804	vieilles pièces;
1162	bronze de fabrication.
2221	bronze mis en fonte.

Le cuivre employé doit être d'une grande pureté; aussi chaque fonderie est-elle munie d'un fourneau d'affinage pour purifier les cuivres du commerce.

L'étain doit être également aussi pur que possible; on donne la préférence à ceux de Banca et de Cornouailles. On évite avec soin la présence du plomb et surtout celle de l'arsenic.

Pour enlever le plomb contenu dans l'étain, on a recours à la liquation : cette opération est fondée sur la fusibilité des alliages de plomb et d'étain, qui est plus grande que celle de l'étain pur; on chauffe l'étain à une température ménagée, l'alliage s'écoule, et l'étain reste sous forme solide.

La confection des moules est d'une grande importance dans la fabrication des bouches à feu; on a recours ordinairement au *moulage en terre*.

Le bronze est fondu en général dans des fourneaux à réverbère dont la sole est circulaire.

On doit conduire le feu de manière à éviter toute flamme oxydante, qui altérerait rapidement l'étain et modifierait les proportions de l'alliage.

Pendant les premières heures, le feu est mené avec modération, afin d'échauffer la sole par degrés; vers la sixième ou la septième heure, le bronze est en fusion. Alors on brasse vivement la matière avec des perches de bois, qui en brûlant produisent une grande quantité de gaz qui ont pour effet de mélanger intimement le cuivre et l'étain et de réduire les oxydes.

Les ouvriers enlèvent toutes les scories qui ont pu se former à la surface du métal; le bain est porté à la température la plus élevée que puissent produire les fourneaux, et l'on procède à la coulée.

Les canons se coulent en siphon; c'est-à-dire que le canal de coulée arrive jusqu'à la partie inférieure du moule ; le métal en fusion remplit ainsi peu à peu le moule et chasse l'air devant lui : le moule est plus

long que la pièce, aussi se forme-t-il en dessus une masse de métal appelée *masselotte*, qui est destinée à fournir au retrait qu'éprouve le bronze en se solidifiant ou en pénétrant dans les parties poreuses du moule, et à retarder le refroidissement dans la partie supérieure de la bouche à feu, ce qui rend le tassement du métal plus régulier.

Quand les pièces sont refroidies, on les tourne, et on les fore en les soumettant à une série d'opérations mécaniques.

Les pièces ainsi préparées ne peuvent pas être homogènes. En effet, dès que le bronze commence à se figer, il se partage en un alliage moins fusible, qui se solidifie, et un autre plus fusible, plus riche en étain, qui monte dans le haut de la pièce; ce dernier alliage se partage de nouveau en deux alliages, dont l'un se solidifie, et l'autre redescend dans la pièce à mesure que le retrait se détermine : une pièce de canon est donc nécessairement formée de plusieurs alliages différemment fusibles. Du reste, en analysant des échantillons de bronze pris en différentes parties de la pièce, on reconnaît que sa composition est éminemment variable.

Les pièces, après leur fabrication, sont soumises à une série d'épreuves et de vérifications prescrites par les règlements, qui ont pour but de rechercher les défauts provenant du moulage.

On appelle *soufflures* des cavités produites par les gaz qui n'ont pas trouvé d'issue, et qui ont été emprisonnés par le bronze.

Les *chambres* sont des cavités dont la surface est grenue; elles proviennent d'un alliage mal fait, d'un tassement irrégulier et interrompu.

Les *piqûres* sont des chambres très petites.

Les *cendrures* sont dues à des impuretés de l'alliage.

Les *sifflets* sont des sillons longitudinaux.

La pièce est ensuite soumise à l'épreuve de l'eau; on la remplit d'eau, en bouchant la lumière, et l'on recherche s'il ne s'y déclare pas de fuites.

Enfin, on soumet la pièce à l'épreuve du tir pour reconnaître les défauts occasionnés par l'explosion.

Le *refoulement* est une déformation due au développement du gaz de la poudre.

Les *égrénements* sont des vides provenant de la fusion des alliages riches en étain.

Le *logement* est un refoulement du métal qui se remarque dans la partie de la pièce où repose le boulet.

Les logements font ricocher le boulet dans la pièce même, et produisent des *battements*.

BRONZE DES TAMTAMS ET DES CYMBALES.

Le bronze qui est employé pour faire les tamtams est en général formé de 80 de cuivre et de 20 d'étain.

Dans la confection des tamtams et des cymbales, on met à profit la propriété que présente le bronze de devenir malléable par la trempe : cette découverte importante est due, comme nous l'avons dit, à M. d'Arcet.

On commence par mouler l'objet que l'on veut fabriquer ; on le chauffe ensuite au rouge vif, et on le plonge rapidement dans l'eau froide. Pendant cette opération, la pièce est serrée entre des disques de fer qui l'empêchent de se déformer ; la trempe lui donne assez de malléabilité pour qu'on puisse l'écrouir au marteau, et lui communique en outre une grande ténacité ; on peut en effet l'amincir considérablement, comme dans les cymbales, sans la briser.

Lorsque les pièces sont amenées au degré de minceur convenable, on les soumet à l'opération du *recuit* qui les rend dures et sonores.

MÉTAL DES CLOCHES.

La composition du métal des cloches est variable ; cet alliage est souvent formé de cuivre, d'étain, de zinc et de plomb. Il contient toujours de 20 à 22 centièmes de métaux blancs. Son grain est fin et serré ; il est fusible et très sonore ; on a remarqué que le zinc et surtout le plomb diminuent la sonorité de cet alliage.

Pendant la révolution, on fut obligé d'extraire le cuivre des cloches pour en faire du bronze de canons. Les procédés que l'on employa à cette époque étaient fondés sur la propriété que possède l'étain d'être plus fusible et plus oxydable que le cuivre.

En soumettant l'alliage des cloches à un grillage dans un four à réverbère, on détermine l'oxydation de la plus grande partie de l'étain qu'il contient ; les scories qui se rassemblent à la surface du bain métallique, étant réduites par le charbon, donnent un alliage d'étain et de cuivre dont on retire facilement le premier de ces métaux par liquation.

MAILLECHOR.

Le cuivre, le nickel et le zinc, combinés en diverses proportions, constituent les alliages connus dans le commerce sous les noms de *pak-fung* ou *cuivre blanc de la Chine*, d'*argentan*, de *maillechor*.

L'alliage que l'on trouve ordinairement dans le commerce est formé de 50 de cuivre, 25 de nickel et 25 de zinc. On l'obtient en fondant le cuivre avec le nickel, et en ajoutant en dernier lieu le zinc.

Le maillechor fabriqué avec des métaux purs, et surtout exempts d'arsenic, est blanc comme l'argenterie au titre de 800 millièmes, à laquelle il peut être comparé d'ailleurs par son éclat, sa sonorité et sa grande malléabilité. On peut le réduire en feuilles et en fils très minces ; porté à une température élevée, il devient très fragile.

La densité du maillechor est comprise entre 8,5 et 8,6. Comme cet alliage est formé de trois métaux dont les sels sont vénéneux, il ne peut servir à la confection des vases destinés à la cuisson des aliments.

Le maillechor exposé à l'air au contact des acides et surtout du vinaigre, se couvre peu à peu de vert-de-gris, comme l'argent à 800 millièmes. Les objets de maillechor, frottés de temps en temps avec de la sanguine, conservent leur couleur blanche et leur éclat. On met le maillechor *en couleur*, en le trempant dans un mélange de 100 parties d'eau et de 14 parties d'acide sulfurique.

Le nickel qui entre dans la composition du maillechor vient presque entièrement d'Allemagne ; on l'extrait du speiss provenant des fabriques de bleu de cobalt : ce nickel contient ordinairement une très petite quantité d'arsenic, de soufre et de cobalt.

On a récemment trouvé dans le Valais plusieurs mines de nickel arsenical qui conviennent à la préparation du maillechor.

Pour faire l'analyse du maillechor, on soumet cet alliage à la cémentation dans un petit creuset rempli de charbon, qu'on maintient pendant cinq à six heures au rouge vif, dans le moufle d'un fourneau de coupelle ; le zinc se volatilise, et la perte de poids de l'alliage indique la proportion de ce métal.

Le bouton formé de cuivre et de nickel est dissous dans l'acide azotique ; la liqueur est évaporée avec de l'acide sulfurique; le résidu est repris par l'eau, et la dissolution acide est traitée par un excès d'acide sulfhydrique qui précipite le cuivre à l'état de sulfure, que l'on analyse à la manière ordinaire. La dissolution qui contient le nickel est portée à l'ébullition, afin de chasser l'hydrogène sulfuré, et on la précipite ensuite par un excès de potasse ; l'oxyde de nickel est lavé, calciné au rouge vif dans un creuset de platine et pesé.

ÉTAMAGE DU CUIVRE ET DU LAITON.

L'étamage du cuivre se fait ordinairement en décapant les pièces avec le chlorhydrate d'ammoniaque, et en étendant au moyen d'un morceau d'étoupe, à la surface du métal convenablement chauffé, de l'étain pur ou bien un alliage d'étain et de plomb.

On étame dans quelques cas par voie humide. Le cuivre pur ne peut pas être étamé de cette manière ; mais le laiton, qui contient du zinc, se prête facilement à cette opération : c'est ainsi que l'on étame les épingles.

On commence par les décaper en les faisant chauffer avec une dissolution de crème de tartre ; on les introduit ensuite dans une bassine de cuivre à fond plat, dans laquelle on met de l'eau, de l'étain et de la crème de tartre ; on fait bouillir pendant une heure, et au bout de ce temps les épingles se trouvent parfaitement étamées.

La théorie de cette opération est facile à comprendre : sous l'influence de la chaleur, le bitartrate de potasse dissout l'étain avec dégagement d'hydrogène, et le zinc que contient le laiton détermine ensuite le dépôt de l'étain en couches très minces à la surface des épingles.

ZINCAGE DU CUIVRE ET DU LAITON.

On peut recouvrir les objets de cuivre et de laiton d'une couche de zinc polie et très adhérente, en plongeant ces objets, préalablement décapés avec de l'acide chlorhydrique, dans une dissolution bouillante de sel ammoniac contenant un excès de grenailles ou de tournure de zinc. Il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque, et les objets se recouvrent de zinc au bout de quelques minutes. La présence du zinc métallique est nécessaire au succès de l'opération, dont les effets paraissent devoir être attribués à une action électrique. (M. Boettger.)

ANALYSE DU BRONZE ET DU LAITON.

Nous supposerons que l'alliage à analyser contient du cuivre, de l'étain, du zinc et du plomb.

L'alliage limé ou réduit en grenailles est traité à chaud par huit à dix fois son poids d'acide azotique à 22° B., bien exempt d'acide chlorhydrique.

Le cuivre, le zinc et le plomb entrent en dissolution, tandis que l'étain est transformé en acide métastannique insoluble, dont on détermine le poids après l'avoir lavé et calciné. 127,2 d'acide métastannique ainsi obtenu représentent 100 de métal.

La liqueur et les eaux de lavage sont mêlées à un léger excès d'acide sulfurique pur, et évaporées presque à siccité ou plutôt jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide azotique. Le résidu, étant traité par l'eau, s'y dissout, à l'exception du sulfate de plomb qu'on recueille sur un petit filtre. 146,4 de ce sel correspondent à 100 de plomb.

On fait passer dans la liqueur un excès d'acide sulfhydrique qui précipite complétement le cuivre à l'état de sulfure ; ce précipité est lavé avec de l'eau contenant une petite quantité d'hydrogène sulfuré, afin de prévenir la sulfatisation : le dosage du cuivre à l'état de sulfure présentant des difficultés, on dissout le précipité dans l'acide azotique, on étend la liqueur, et on la traite par un excès de carbonate de potasse ou de potasse caustique. Le nouveau précipité lavé et calciné donne du deutoxyde de cuivre, d'où l'on déduit le poids du cuivre.

La dissolution dans laquelle on a fait passer de l'hydrogène sulfuré ne contient plus que du zinc. On la porte à l'ébullition, et lorsqu'elle n'exhale plus aucune odeur, on la traite par un excès de carbonate de soude. Le zinc se précipite à l'état de carbonate basique, qu'on recueille

sur un filtre, et qu'on calcine au rouge vif après l'avoir bien lavé. Le résidu est de l'oxyde de zinc pur, qui sert à calculer la proportion du zinc contenu dans l'alliage.

Il ne faut pas oublier que la présence des sels ammoniacaux empêche la précipitation du carbonate de zinc par les carbonates alcalins, et que l'acide azotique, en réagissant sur l'étain, même allié au cuivre, produit une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque. Il est donc important d'évaporer jusqu'à siccité le mélange de la dissolution de zinc et de carbonate de soude, afin de chasser la totalité du sel ammoniacal.

La détermination du zinc dans les bronzes et les laitons peut se faire avec exactitude, comme nous l'avons déjà dit, en cémentant ces alliages dans des creusets remplis de poussière de charbon, qu'on maintient pendant plusieurs heures au rouge vif. Mais lorsque le cuivre, l'étain et le zinc sont alliés au plomb, la cémentation donne lieu à la volatilisation d'une certaine quantité de ce dernier métal, et le dosage du zinc par cette méthode devient moins précis.

Si le bronze contient du fer, on dose l'étain et le plomb comme il a été dit. Après avoir séparé le cuivre par l'acide sulfhydrique, on porte la liqueur à l'ébullition, et l'on fait passer le fer au maximum en ajoutant une petite quantité d'eau régale ; on précipite ensuite le sesqui-oxyde de fer par un excès de carbonate d'ammoniaque ; cet oxyde, recueilli sur un filtre, lavé et calciné, donne le poids du fer.

La présence de l'arsenic dans le bronze, le cuivre, le plomb ou l'étain, se reconnaît facilement par le procédé suivant.

Lorsqu'on attaque par l'acide azotique de l'étain arsénifère, la liqueur acide est complétement exempte d'arsenic ; ce corps reste tout entier en combinaison avec l'acide métastannique, probablement à l'état d'acide arsénique. Cette propriété permet de constater la présence de l'arsenic non seulement dans l'étain et dans le bronze, mais dans le cuivre, le plomb, etc. ; car lorsqu'il n'y a pas d'étain dans l'alliage ou dans un métal supposé arsénifère, on peut en ajouter une petite quantité, avant de le soumettre à l'action de l'acide azotique.

La combinaison d'acide métastannique et d'acide arsénique, après avoir été bien lavée et séchée, est décomposée à la température du rouge sombre par un courant d'hydrogène pur et sec, dans une petite nacelle de verre placée dans un tube également de verre. La plus grande partie de l'acide arsénique est réduite, et l'on voit se condenser dans le tube un anneau brillant d'arsenic que l'on reconnaît facilement aux caractères que nous avons indiqués en parlant des empoisonnements par l'acide arsénieux. (M. Levol.)

L'étain, qui contient encore des traces d'arsenic, reste dans la nacelle, et peut être traité dans l'appareil de Marsh par l'acide chlorhydrique ; il fournit alors un anneau ou des taches arsenicales.

Le plomb contenu dans les bronzes, et en général dans les alliages de cuivre, peut être dosé par la méthode suivante :

On attaque le bronze par un grand excès d'acide azotique ; on étend d'eau la dissolution, et l'on en sépare l'acide métastannique qu'on lave sur un filtre. On mêle à la liqueur une petite quantité d'azotate de peroxyde de fer (2 à 3 décigrammes pour 2 grammes de bronze), et l'on verse dans le mélange un excès d'ammoniaque caustique qui précipite l'oxyde de plomb avec le sesqui-oxyde de fer et une très petite quantité de bi-oxyde de cuivre. A cause de la présence du sesqui-oxyde de fer, le dépôt se rassemble facilement, on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore ; on le détache du filtre, et on le délaie dans un verre avec une petite quantité d'acide sulfurique pur, étendu d'eau. Les oxydes de fer et de cuivre se dissolvent, tandis que l'oxyde de plomb passe à l'état de sulfate qui est insoluble. (M. de Massas.)

DOSAGE DU CUIVRE PAR VOIE HUMIDE (1).

Après l'or et l'argent, le cuivre est peut-être le métal qu'il importe le plus de doser avec une grande exactitude.

Le cuivre entre en effet dans la composition d'un grand nombre d'alliages, tels que le bronze, le laiton, les alliages des bouches à feu, des cloches, des monnaies, des médailles, des tamtams, des cymbales, etc.

La méthode analytique que nous allons faire connaître permet de doser rapidement et avec une grande exactitude le cuivre dans ses alliages ; elle s'applique également à l'analyse des minerais de cuivre et de tous les sels de cuivre, tels que le sulfate, l'azotate, etc.

Le dosage du cuivre par voie humide est fondé : 1° sur la propriété que possèdent les sels de cuivre de se dissoudre dans l'ammoniaque en formant une liqueur d'un bleu très intense ; 2° sur la précipitation de cette liqueur ammoniacale par les sulfures solubles et sa décoloration complète, lorsqu'il ne reste plus de cuivre en dissolution.

On comprend donc qu'ayant à analyser un sel de cuivre, en le faisant dissoudre dans un excès d'ammoniaque, précipitant cette liqueur ammoniacale par une dissolution titrée de sulfure de sodium, et s'arrêtant au moment où la liqueur est décolorée, on détermine facilement la quantité de cuivre qui se trouve dans le sel.

Ce mode d'analyse peut être exécuté en présence d'un certain nombre de métaux étrangers, tels que le plomb, l'étain, le zinc, le cadmium, le fer, l'antimoine ; car, en supposant une liqueur ammoniacale dans laquelle ces métaux se trouveraient, soit en dissolution, soit à l'état de précipité insoluble, l'expérience a démontré que le sulfure alcalin porte

(1) Pelouze, *Annales de chimie et de physique*.

d'abord son action sur le cuivre, et qu'au moment où la liqueur, de bleue qu'elle était d'abord, se trouve décolorée, la quantité de liqueur normale ajoutée est proportionnelle à la quantité même de cuivre qui existait en dissolution : les métaux étrangers ne réagissent sur le sulfure alcalin que lorsque le cuivre est complétement précipité.

Parmi les métaux qui peuvent être unis au cuivre, quatre seulement s'opposent à l'exécution de ce procédé de dosage : ce sont l'argent, le mercure, le cobalt et le nickel ; et encore l'un d'eux, l'argent, pourrait être facilement éliminé par l'acide chlorhydrique.

En résumé, le dosage du cuivre par voie humide revient à dissoudre le sel de cuivre dans un excès d'ammoniaque, et à verser dans cette dissolution un sulfure alcalin titré, jusqu'à ce que la liqueur se trouve complétement décolorée ; la quantité de liqueur titrée que l'on ajoute pour produire la décoloration fait connaître la proportion de cuivre qui se trouvait en dissolution.

Nous dirons maintenant comment l'expérience doit être exécutée, en parlant d'abord de la préparation de la dissolution titrée de sulfure de sodium.

On pèse 1 gramme de cuivre pur ; on le dissout dans 5 ou 6 grammes d'acide azotique ; on ajoute à la liqueur 40 à 50 centimètres cubes d'ammoniaque caustique concentrée, on porte le matras à une légère ébullition, et l'on y verse peu à peu une dissolution de sulfure de sodium mesurée dans une burette dont chaque centimètre cube est divisé en 10 parties. Le cuivre se dépose à l'état d'oxysulfure $CuO,5CuS$. Dès que la liqueur cesse d'être colorée, ce qu'on reconnaît facilement en laissant le précipité se déposer pendant quelques instants et en lavant les parois du ballon avec une pissette remplie d'ammoniaque, on lit sur la burette le nombre de centimètres cubes employés à la décoloration de la dissolution ammoniacale, soit 30 centimètres cubes. Si un alliage ou un minerai essayé sous le poids de 1 gramme donne une dissolution azotique ou régale dont la décoloration, dans un excès d'ammoniaque chaude, exige 15 divisions de la même liqueur sulfureuse, 100 parties de cet alliage ou de ce minerai contiendront 50 parties de cuivre.

Pour analyser un minerai de cuivre par cette méthode, on le réduit en poudre ; on en pèse 1 gramme et on le dissout dans un excès d'eau régale ; lorsqu'il est complétement attaqué, et que la plus grande partie de l'acide a été chassée par la chaleur, on laisse refroidir pendant quelques instants le matras, et l'on y verse un excès considérable d'ammoniaque.

Les matières insolubles et celles qui ont été précipitées par l'ammoniaque (silice, alumine, oxyde de plomb, oxyde d'antimoine, oxyde de fer, etc.) restent en suspension dans la liqueur ; il est inutile de les séparer par la filtration, car elles n'empêchent pas d'apprécier la décolo-

ration, et d'ailleurs elles n'agissent sur le sulfure de sodium que lorsque le cuivre a été complétement précipité.

Il est facile de prouver que l'étain, le plomb, le fer, le zinc, le cadmium et l'antimoine, ne peuvent agir sur le sulfure de sodium qu'après le cuivre. On reconnaît, en effet, que s'il faut 30 centimètres cubes de liqueur normale pour décolorer 1 gramme de cuivre pur dissous dans l'acide azotique et traité ensuite par l'ammoniaque, il faut aussi 30 centimètres cubes de sulfure de sodium pour décolorer la même quantité de dissolution de cuivre mélangée à des sels d'étain, de plomb, de zinc, etc. On reconnaît également que si l'on fait chauffer pendant quelques instants les sulfures des métaux précédents, par exemple le sulfure de zinc, avec l'azotate de cuivre ammoniacal, la dissolution se décolore, le cuivre se précipite et le zinc entre en dissolution : cette expérience prouve nettement que le zinc ne peut se sulfurer avant le cuivre, et que par conséquent sa présence n'influe pas sur l'exactitude du procédé de dosage par voie humide.

Lorsque l'alliage à essayer contient de l'étain, ce métal reste en suspension dans l'ammoniaque à l'état d'acide stannique, qui se dépose avec une grande lenteur et empêche de reconnaître le terme exact de la décoloration : on a remarqué que l'addition d'une petite quantité d'azotate de plomb facilite le dépôt de l'acide stannique.

Dans ce mode d'essai, la présence du zinc, même en très petite quantité, se reconnaît facilement.

En effet, dès que le cuivre est précipité de la liqueur ammoniacale chaude, le sulfure de sodium produit un précipité blanc de sulfure de zinc, et la quantité de liqueur sulfureuse qu'il faut employer pour opérer la précipitation complète du zinc est proportionnelle à la quantité de zinc qui se trouve dans la dissolution ; on peut même apprécier ainsi approximativement la proportion de ce métal qui se trouve dans l'alliage.

La présence du fer dans un essai de cuivre par la voie humide ne devient nuisible qu'autant que sa proportion est considérable, ce qui est toujours le cas le plus rare : on filtre alors la liqueur ammoniacale, on lave le précipité d'hydrate de peroxyde de fer, on concentre ensuite les liqueurs et les eaux de lavage réunies, et l'on opère comme il vient d'être dit.

Pour apprécier la proportion de cuivre existant dans un sel qui contient du fer au minimum, comme cela arrive souvent pour le sulfate de cuivre du commerce, il faut avoir soin de peroxyder le fer avec l'acide azotique ; sans cette précaution, le protoxyde de fer éliminé par l'ammoniaque enlèverait de l'oxygène au deutoxyde de cuivre ; l'analyse serait inexacte, parce que le cuivre se précipiterait à l'état de protosulfure : Cu^2S.

On a proposé de doser le cuivre par un procédé qui consiste à dis-

soudre ce métal dans un acide, à sursaturer la liqueur par l'ammoniaque, et à comparer la teinte de cette dissolution à celle que donne un poids connu de cuivre pur dissous dans l'ammoniaque. Cette méthode, simple en apparence, est cependant inexacte. En effet, il est facile de s'assurer par l'expérience que l'on ne peut distinguer nettement deux dissolutions dont l'une, par exemple, contient 10 milligrammes et l'autre 11 milligrammes de cuivre. Ce procédé ne comporte donc pas une exactitude de 10 centièmes.

ESSAI DES MONNAIES DE BRONZE.

L'alliage des monnaies de bronze renferme, comme on sait, du cuivre, de l'étain, du zinc, une petite quantité de plomb et quelquefois des traces d'argent, d'antimoine et du fer.

Avant de procéder à l'analyse complète de ces alliages, on commence par déterminer approximativement leur titre au moyen d'un essai fait sur la pierre de touche. Comme les pièces de monnaie se trouvent décapées ou oxydées à la surface, on a soin de faire une première touche qu'on regarde comme non avenue, et ensuite d'en faire une nouvelle sur la partie de la pièce déjà touchée. Ces essais demandent une grande pratique ; cependant avec l'habitude on arrive en général à pouvoir déterminer le titre à 1 pour 100 près.

Les touchaux qui servent à la détermination du titre approximatif des monnaies de bronze sont composés d'alliages mathématiques en proportions différentes selon les tolérances admises par la loi, et c'est en comparant la nuance des touches obtenues par les touchaux avec celles des pièces de monnaie, qu'on parvient à déterminer, si la pièce se trouve dans les limites de la tolérance prescrites par la loi.

Ces essais ne sont, comme nous venons de le dire, que des essais approximatifs. Pour déterminer la composition exacte de ces alliages, il est nécessaire d'avoir recours à l'analyse chimique.

L'analyse des alliages de bronze constitue deux espèces d'essais différents : le premier, la cémentation, s'opère par la voie sèche et a pour but le dosage du zinc ; le second, au contraire, s'opère par la voie humide et a pour objet la détermination de l'étain, du plomb, du cuivre et des autres métaux contenus dans l'alliage.

Voici le procédé d'analyse qu'on suit au laboratoire des essais de la Monnaie de Paris.

De la prise d'essai. — On opère en général sur trois pièces provenant de la même brève. On enlève, à l'aide d'un emporte-pièce, de petits cubes pris depuis la circonférence jusqu'au centre de chacune des trois pièces sur lesquelles on opère.

De la cémentation. — On pèse 1 gramme de ces petits cubes avec la balance d'essai et l'on y ajoute $0^{gr},500$ d'étain pur, afin de faciliter la

cémentation, qui a pour objet la volatilisation du zinc. M. Péligot s'est assuré en effet que la cémentation s'opère beaucoup plus vite en ajoutant à l'alliage de bronze la moitié de son poids d'étain : on obtient par ce mélange un alliage très fusible, ce qui rend la séparation des métaux volatils beaucoup plus prompte. Ce mélange de bronze et d'étain est introduit dans un petit creuset de 25 à 30 millimètres de hauteur sur 15 millimètres de diamètre, et dont la capacité intérieure est environ d'un demi-centimètre cube. Ce creuset, fait au tour avec le charbon des cornues à gaz et muni de son couvercle, est placé dans un petit creuset de terre qu'on remplit complétement avec du charbon de bois en poudre et bien sec ; enfin ce dernier creuset est fermé exactement au moyen d'un lut d'argile mélangé avec de la terre à creuset. On le place au fond du moufle du fourneau à coupelle. Avant de chauffer ce creuset, on s'assure que le lut est sec et exempt de gerçures : s'il en était autrement, le charbon brûlerait, l'alliage s'oxyderait et l'opération serait manquée. On place ordinairement le creuset dans le moufle, le matin avant d'allumer le fourneau, et on l'y laisse pendant toute la journée ; le creuset étant froid, on essuie le bouton cémenté et on le pèse à la balance d'essai pour constater la perte qu'il a éprouvée. La perte étant notée, on fait une seconde cémentation, et au besoin une troisième, jusqu'à ce qu'on ait trouvé deux fois le même poids à un demi-millième près. Il arrive quelquefois qu'à la dernière cémentation, au lieu de constater une perte, on observe au contraire une légère augmentation, mais elle n'excède jamais 1 à 2 millièmes; elle paraît due à la formation d'une très petite quantité de carbure de cuivre. La perte qu'on a ainsi constatée représente la totalité du zinc et une partie du plomb contenu dans l'alliage. Afin de pouvoir déterminer la quantité exacte de zinc qui existe dans l'alliage, il faut donc doser : 1° la quantité de plomb restant dans le bouton après la cémentation; 2° la totalité du plomb contenu dans l'alliage.

Pour apprécier la quantité de plomb qui est restée dans le bouton après la cémentation, on le dissout dans l'eau régale; on transforme les chlorures en azotates; on sépare l'étain à l'état d'acide métastannique ; puis, transformant les azotates en sulfates, on dose le plomb à l'état de sulfate de plomb. La quantité de plomb qu'on trouve dans le bouton représente en général la moitié de celle qui existait dans l'alliage, quand on opère dans les conditions que nous avons indiquées. Supposons, pour prendre un exemple, que la perte éprouvée par la cémentation soit de 20 milligrammes : cette perte représente par conséquent 2 pour 100. Supposons de plus que dans le bouton de la cémentation on ait trouvé 5 milligrammes de plomb, et que l'analyse faite sur l'alliage de la pièce ait donné 10 milligrammes de plomb; il en résulte que la moitié du plomb s'est volatilisée par la cémentation, et que l'alliage contient 1,5 pour 100 de zinc.

De la détermination de l'étain, du plomb et du cuivre. — On dissout dans l'acide azotique pur 10 grammes du même alliage, préalablement laminé; l'étain se change en acide métastannique, tandis que le cuivre, le zinc et le plomb entrent en dissolution. On reprend par l'eau distillée et l'on recueille l'acide métastannique sur un filtre qu'on lave avec de l'acide azotique faible et avec de l'eau distillée ; on le brûle dans une petite capsule de porcelaine qu'on chauffe à l'entrée du moufle. On a ainsi le poids de l'étain contenu dans l'alliage. L'étain est accompagné, il est vrai, d'une petite quantité d'antimoine qui se trouve ordinairement dans l'alliage ; mais la proportion de ce dernier métal est trop faible pour qu'il soit utile de le doser séparément.

On évapore ensuite à siccité la liqueur filtrée ; on y ajoute de l'acide sulfurique de manière à transformer les azotates en sulfates ; puis, après avoir éliminé l'acide azotique par l'action de la chaleur, on dessèche les sulfates afin de chasser l'excès d'acide sulfurique. On reprend par l'eau ; le sulfate de plomb est recueilli sur un filtre et pesé après la calcination ; on déduit de son poids la quantité de plomb qui existe dans l'alliage.

Le zinc, l'étain et le plomb étant ainsi déterminés, et l'alliage ne renfermant pas d'autres métaux en quantité appréciable, on obtient le cuivre par différence ; on peut d'ailleurs le déterminer par l'un des procédés qu'on emploie pour le dosage de ce métal.

MINÉRAUX CONTENANT DU CUIVRE.

Cuivre natif.
Oxydule.
Oxyde.
Oxychlorure.
Sulfure.
Cuivre pyriteux.
Cuivres panachés.
Sulfure antimonial.
Sulfure stannifère.
Sulfure bismuthique.
Sulfure argentifère.
Sulfures arsénifères, antimonifères, plombifères (ou cuivre gris).
Sulfate.
Séléniure.
Phosphate.
Arséniure.
Arséniates.
Arsénite.
Silicates hydratés.
Carbonate anhydre.
Carbonate vert.
Carbonate bleu.
Chromate plombifère (vauquelinite).

MÉTALLURGIE DU CUIVRE.

Les minerais de cuivre exploités sont le cuivre natif, le cuivre oxydulé, le deutoxyde de cuivre, le cuivre carbonaté, le sulfure de cuivre, et principalement le sulfure double de cuivre et de fer, qu'on nomme *pyrite cuivreuse*, et qui a pour formule : Cu^2S,Fe^2S^3.

On a trouvé, aux environs du lac Supérieur (Amérique du Nord), des gisements abondants de cuivre natif, qui sont exploités avec succès depuis plusieurs années ; à la mine de Copper-Falls, on a rencontré une masse de cuivre pur pesant 8,000 kilogrammes.

On exploite aussi les minerais connus sous le nom de *cuivre gris*, qui sont des sulfures doubles d'arsenic, d'antimoine, de cuivre, contenant ordinairement du fer et du zinc. Les cuivres gris renferment en outre de l'argent en quantité exploitable.

Avant d'entrer dans les détails des procédés métallurgiques, nous donnerons la théorie des opérations auxquelles on soumet la pyrite cuivreuse pour en retirer le cuivre métallique.

Le minerai est d'abord débarrassé, par des préparations mécaniques, de la gangue avec laquelle il est mélangé.

On le soumet ensuite au grillage. Une partie du soufre se volatilise, tandis que l'autre se dégage à l'état d'acide sulfureux ou forme de l'acide sulfurique qui s'unit aux oxydes de fer et de cuivre. On enlève, par des lavages, les sulfates de fer et de cuivre ainsi formés ; on laisse séjourner les eaux du lavage avec de la ferraille qui précipite le cuivre, qu'on soumet ensuite à un raffinage.

Pendant le grillage, l'arsenic se dégage en partie à l'état d'acide arsénieux et de sulfure d'arsenic ; le reste de l'arsenic forme des arséniates métalliques. Le fer et le cuivre s'oxydent partiellement ; une certaine quantité de pyrite échappe à l'action de l'oxygène.

Le minerai grillé est fondu avec du charbon et une matière siliceuse ; une partie de l'oxyde de cuivre est réduite, et le cuivre s'unit aux sulfures non décomposés pour produire ce que l'on appelle des *mattes*, tandis que l'oxyde de fer se combine avec la silice, et forme un silicate irréductible par le charbon. Cette réaction est fondée sur ce que le cuivre a plus d'affinité pour le soufre que n'en a le fer, tandis que le fer a plus d'affinité pour l'oxygène, surtout en présence de l'acide silicique, le protoxyde de fer étant une base énergique.

La silice joue donc un rôle des plus importants dans la métallurgie du cuivre ; elle se combine avec le protoxyde de fer et le préserve ainsi de la réduction, tandis que le deutoxyde de cuivre est réduit et finit par abandonner tout son cuivre à la matte : ainsi, par un grillage en présence de la silice et du charbon, le cuivre reste dans les mattes, tandis que le fer passe dans les scories. C'est là le principe de la métallurgie du cuivre.

La première matte renferme déjà moins de fer et moins de soufre que le minerai de cuivre ; on la soumet alors à une série de grillages, dont le nombre s'élève jusqu'à huit ou dix, quand l'opération s'exécute en tas à l'air libre, ou entre trois murs, sur une aire battue, ce qui s'appelle *griller en cases*.

Pendant ces grillages répétés, les mattes se débarrassent peu à peu

des corps étrangers, et l'on obtient par une dernière fonte du *cuivre noir*.

Le cuivre noir est soumis au raffinage, qui lui enlève le soufre, le fer, le plomb, l'antimoine qu'il contient, et le transforme en *cuivre rosette*.

La purification du cuivre se fait souvent par une méthode qui présente beaucoup d'analogie avec la coupellation. C'est par l'addition du plomb, en quantité ménagée, qu'on raffine les cuivres noirs très impurs, comme ceux que les usines françaises achètent en assez grande abondance dans l'Asie Mineure, le Pérou et le Chili. Tous les métaux étrangers, plus oxydables que le cuivre, se trouvent scorifiés à l'aide de l'oxyde de plomb.

Ces principes généraux étant une fois posés, nous donnerons quelques détails sur les opérations principales dont se compose le traitement des minerais de cuivre sulfurés.

I. GRILLAGE DES MINERAIS.

Le grillage des minerais de cuivre peut se faire par trois procédés :

1° Le *grillage en tas*, qui s'applique ordinairement aux minerais contenant assez de pyrite de fer ou de bitume (schistes cuivreux) pour que la combustion puisse continuer lorsque le tas est allumé.

2° Le *grillage dans des fourneaux à réverbère*, qui convient aux minerais riches en cuivre et qui ne contiennent pas assez de pyrite pour brûler seuls.

3° Le *grillage dans des cases entre trois murs*, qui n'est plus guère appliqué qu'au grillage des mattes.

Dans le *grillage en tas*, on construit une espèce de meule qui ressemble à celles que les charbonniers établissent dans les forêts ; le minerai est amoncelé sur un lit de bois, et l'on ménage dans la masse des ouvertures qui fournissent l'air nécessaire à la combustion ; une cheminée centrale laisse dégager les produits gazeux.

Lorsque la meule est construite, on y met le feu, en ayant soin de boucher, avec du minerai, les ouvertures qui proviennent de l'affaissement qui s'opère dans la masse, à mesure que le bois brûle. Après quelques jours de combustion, il se fait une véritable distillation de soufre, et ce corps se rend dans des trous que l'on a pratiqués à la partie supérieure de la meule, dans le menu minerai qui en forme la couche extérieure. Un tas de grillage, composé de 5000 quintaux de minerai, reste en feu pendant six mois, et permet de récolter de 12 à 15 kilogrammes de soufre par jour. Du reste, les quantités de soufre obtenues varient avec les saisons, les vents, et la conduite du feu.

Le *grillage dans les fours à réverbère* est beaucoup plus rapide que le précédent. Le minerai est porté à une température très élevée, mais qui

cependant ne doit pas déterminer la fusion de la masse que l'on remue d'heure en heure pour en faciliter le grillage.

Pendant cette opération, le minerai ne change pas sensiblement de poids, car il gagne en oxygène ce qu'il a perdu en soufre et en arsenic ; il se transforme en une matière noire pulvérulente.

Le grillage produit des substances volatiles très riches en acide sulfureux, en acide arsénieux, qui nuisent à l'agriculture, et que l'on nomme *fumées de cuivre :* on peut les condenser en partie, en les faisant passer dans des canaux où l'on introduit de l'eau sous forme de pluie fine. Mais, pour ne pas arrêter le tirage, il est nécessaire de ne faire tomber la pluie d'eau que dans les compartiments où le courant gazeux a la même direction que l'eau qui tombe; il faut, en outre, que les dimensions de ces compartiments soient telles, que l'eau en tombant y acquière une vitesse moyenne supérieure à celle du courant gazeux ; alors l'eau active le tirage, loin de le ralentir.

II. PRÉPARATION DU CUIVRE NOIR.

Le minerai grillé contient des oxydes de cuivre, de fer, et des sulfures qui ont échappé au grillage. Les opérations que nous allons décrire ont pour but de convertir le soufre des sulfures en acide sulfureux, l'oxyde de fer en silicate de fer irréductible par le charbon, et de transformer l'oxyde de cuivre en *cuivre noir*.

Dans le traitement des minerais de cuivre pyriteux peu riches en cuivre, il n'est pas possible d'obtenir, par un seul grillage ou une seule fonte, du cuivre noir, en laissant le fer dans les scories. Il est même essentiel que les premiers grillages laissent du soufre dans le minerai, afin que, dans la fusion, tout le cuivre puisse se concentrer dans la matte, en raison de la grande affinité du cuivre pour le soufre. Si le minerai était trop grillé, une portion notable de cuivre passerait dans les scories à l'état d'oxyde. Après cette fonte pour matte, on peut griller plus complétement la matte obtenue, parce qu'on s'est déjà débarrassé de la majeure partie du fer. Quant aux scories de la deuxième fonte, elles contiennent du cuivre, mais on les repasse dans le lit de fusion de la fonte pour matte.

Fonte pour cuivre noir au fourneau à manche.

La fusion peut s'opérer au fourneau à manche.

Le minerai est mélangé à une certaine quantité de quartz qui doit scorifier l'oxyde de fer, et à 50 pour 100 environ de scories qui proviennent des opérations précédentes, et qui facilitent la fusion ; il faut ajouter une quantité suffisante de quartz, sinon une partie de l'oxyde de fer se réduit, et forme des dépôts qui s'attachent au fond du fourneau : les ouvriers

disent alors que les scories sont trop *sèches ;* si la silice est en trop grand excès, les scories deviennent pâteuses, et, dans ce cas, l'oxyde de fer se trouve encore réduit.

On obtient ainsi une *matte* qui est plus riche en cuivre que le minerai grillé, et que l'on coule en pains ronds qui sont cassés en petits fragments.

Cette matte est ensuite soumise à dix grillages consécutifs dans des cases fermées de trois côtés par des murailles. Pendant ces opérations, le soufre du sulfure de fer passe à l'état d'acide sulfureux ; l'oxyde de fer se combine avec la silice ; le cuivre se concentre dans les mattes.

Après les dix feux, la matte est fondue au fourneau à manche avec des scories et une certaine quantité de quartz, et donne du cuivre noir.

Fusion du cuivre noir au four à réverbère.

Cette méthode, qui est employée en Angleterre, diffère de la précédente, en ce que les mattes sont soumises à des fusions et des grillages alternatifs, et non à des grillages terminés par une seule fusion.

La fusion s'opère dans des fourneaux représentés (pl. XXXVI, fig. 1 et 2). La sole est faite de sable infusible ; elle est légèrement inclinée vers la porte de côté, pour faciliter la sortie des mattes. Il existe dans la paroi du fourneau un trou destiné à laisser tomber la matte dans une fosse remplie d'eau. Ces fourneaux sont surmontés d'une trémie. Ils sont quelquefois composés de trois étages ; la dessiccation et le grillage se font sur les deux étages supérieurs, et la fonte s'opère à l'étage inférieur.

La fusion au four à réverbère peut se partager en plusieurs opérations.

1° Fusion du minerai grillé, qui donne une première matte et des scories.

Les ouvriers introduisent le minerai grillé dans les trémies ; ils ajoutent une certaine quantité de scories pour augmenter la fusibilité du mélange, et, si la nature du minerai l'exige, ils introduisent dans la masse une certaine quantité de chaux et de fluorure de calcium qui agissent comme fondants. Après un certain nombre de charges, et lorsque la fusion est complète, le fondeur fait sortir les scories par les portes de devant ; et, quand la matte arrive au niveau de la porte, il ouvre le trou de coulée, et la fait tomber dans une fosse remplie d'eau.

La matte ainsi grenaillée est d'un gris d'acier ; elle contient ordinairement 33 pour 100 de cuivre. Elle est environ quatre fois plus riche que le minerai.

2° La première matte est soumise au deuxième grillage, qui s'exécute comme le premier, dans un fourneau à réverbère, où la masse est remuée continuellement. A mesure que le grillage s'opère, la fusibilité de la matte diminue progressivement.

3° Le produit du second grillage est fondu avec des scories provenant

des opérations précédentes, et coulé dans une fosse pleine d'eau. Cette matte est d'un gris clair, bleuâtre à sa surface; elle contient environ 60 pour 100 de cuivre.

4° La matte provenant de la seconde fusion est soumise à un nouveau grillage et à une fusion, et donne du *cuivre noir*, qui contient de 70 à 80 pour 100 de cuivre pur.

Le cuivre noir est soumis, dans les usines anglaises, au *rôtissage*.

Cette opération consiste à chauffer le cuivre noir à une température rouge, mais insuffisante pour le faire entrer en fusion.

Le rôtissage du cuivre est une sorte de cémentation pendant laquelle le cuivre se débarrasse, par l'action de l'oxygène de l'air, du fer et du soufre qu'il contenait encore.

Dans quelques usines anglaises, on fait rôtir la deuxième matte coulée en lingots et on ne la grenaille pas ; on donne un coup de feu pour opérer la fusion, et l'on coule de nouveau la masse en lingots que l'on soumet à un second rôtissage. La matière fondue après trois rôtissages successifs donne le cuivre noir qui est ensuite raffiné.

Le traitement des minerais de cuivre est parvenu, dans le pays de Galles, à un haut degré de perfection. On traite, dans les usines galloises, des minerais indigènes (qui proviennent surtout des comtés de Cornouailles et de Devon), et une égale quantité de minerais étrangers venant de toutes les parties du monde. Tous ces minerais présentent une composition très variée : on y trouve à peu près toutes les espèces minérales contenant du cuivre en quantité exploitable ; cependant la plus abondante de ces espèces est la pyrite cuivreuse. On traite aussi, dans les usines galloises, différents produits d'art, tels que des mattes cuivreuses du Chili, des battitures de cuivre, des scories, etc.

Le quartz et la pyrite de fer forment la presque totalité de la gangue des différents minerais. Les *fondants*, que l'on ajoute aux minerais dans la proportion de 11/100 environ, sont le spath fluor et des mélanges de silice, d'alumine et de chaux qui, le plus souvent, sont empruntés aux parois même des fourneaux.

Le combustible employé dans les usines galloises est un anthracite menu, qu'on mélange avec un quart ou un tiers de houille collante. Ce combustible, en menus fragments, ne peut être brûlé sur les grilles ordinaires ; les grilles des fours gallois sont formées par les cendres qui s'agglomèrent en formant des masses vitreuses, présentant de nombreuses fissures, à travers lesquelles pénètre l'air nécessaire à la combustion. Les masses de cendres vitrifiées sont supportées seulement par quelques barres de fer très écartées ; on fait tomber de temps en temps une partie de ces masses dans le cendrier, et l'on ajoute du combustible nouveau. L'air, traversant dans des foyers ainsi disposés une épaisse couche de charbon, se change complétement en oxyde de carbone ; ce gaz vient

brûler au contact des matières qui se trouvent sur la sole du four, au moyen de courants d'air convenablement ménagés par des ouvertures placées au niveau de la sole. Ainsi l'anthracite, qui brûle presque sans flamme, est transformé, de cette manière, en un combustible gazeux, l'oxyde de carbone.

III. RAFFINAGE DU CUIVRE NOIR.

Le cuivre noir contient une certaine quantité de soufre, de fer, et quelquefois de plomb et d'antimoine. L'affinage a pour but de lui enlever ces corps étrangers.

Le soufre est volatilisé à l'état d'acide sulfureux par un grillage ménagé. Le fer, le plomb et l'antimoine sont aussi oxydés et scorifiés par un grillage en présence d'une substance quartzeuse. On ajoute souvent du plomb, dans le raffinage du cuivre, afin de faciliter la séparation des corps étrangers.

Pour enlever tout le soufre et le fer contenus dans le cuivre, on est ordinairement obligé de *dépasser* l'affinage, c'est-à-dire de former une certaine quantité de protoxyde de cuivre qui entre en dissolution dans le métal ; on réduit l'oxyde qui s'est formé en ajoutant du charbon ; mais il faut éviter que le contact du charbon et du cuivre ne soit trop prolongé, parce que le métal deviendrait aigre et cassant.

En Angleterre, l'affinage du cuivre se fait dans des fourneaux à réverbère.

Lorsque l'ouvrier reconnaît que l'oxydation a été poussée assez loin, et que le soufre et les métaux étrangers ont été complétement oxydés, il recouvre la surface du bain avec du charbon et remue le métal avec des perches de bouleau. Sous l'influence du charbon, le protoxyde de cuivre tenu en dissolution dans le métal se trouve réduit ; il se fait une vive effervescence, et l'on reconnaît que la réduction de l'oxyde de cuivre est complète au moyen d'essais que l'on prend de temps en temps.

Quand le grain du cuivre est très fin, que sa cassure est soyeuse, et que le métal est d'un beau rouge, on regarde l'opération comme terminée.

Si par l'action trop prolongée du charbon, le métal redevenait cassant, à cause de la formation d'une certaine quantité de carbure de cuivre, l'ouvrier devrait enlever tout le charbon qui recouvre le bain, et exposer le cuivre pendant quelque temps à l'action de l'air : le métal reprendrait alors toute sa malléabilité.

Les charges de cuivre dans le fourneau de raffinage sont de 3000 à 5000 kilog.; l'opération dure environ vingt heures.

Raffinage du cuivre pour rosettes.

Le commerce exige souvent que le cuivre soit recouvert d'une couche

de protoxyde de cuivre, qui est une garantie de la pureté du métal ; c'est à ce cuivre que l'on donne le nom de *cuivre rosette.*

Le cuivre noir provenant des fourneaux à manche, et que l'on destine à la fabrication du cuivre rosette, est affiné dans un fourneau à réverbère, qui se rapproche par sa forme des fourneaux de coupellation.

Le bassin qui doit contenir le cuivre est revêtu d'une brasque composée d'argile, de sable et de charbon ; on en forme trois couches (pl. XXXVI, fig. 3 et 4).

Les bassins de percée sont également construits avec une brasque composée d'argile et de poussier de charbon.

On introduit du cuivre noir dans le fourneau, et on le chauffe très lentement pour dessécher peu à peu la brasque des bassins.

Lorsque le cuivre est parfaitement fondu, on fait agir les soufflets, et l'on voit bientôt se former, à la surface du métal, des scories que l'on enlève aussitôt. Cette opération porte le nom de *premier décrassage.* C'est alors que commence véritablement le raffinage : le vent de la tuyère venant frapper le bain métallique, oxyde facilement les métaux étrangers ; après un second décrassage, la formation des scories cesse entièrement ; à ce moment le cuivre ne contient plus de fer; il se manifeste une vive ébullition due à la combustion du soufre qui passe à l'état d'acide sulfureux : on dit alors que le cuivre est *travaillé.*

Lorsque le cuivre présente des caractères de pureté que les ouvriers apprécient facilement, on fait les *percées*, et le cuivre coule dans les bassins de réception.

Le métal se refroidit lentement ; on accélère le refroidissement en soufflant à la surface du bain, ou même en y jetant une certaine quantité d'eau qui détermine la production de masses solides, que l'on enlève successivement ; ces masses portent le nom de *rosettes.*

PROCÉDÉ DE MM. RIVOT ET PHILLIPS POUR LE TRAITEMENT MÉTALLURGIQUE DES MINERAIS DE CUIVRE.

Le nouveau mode de traitement métallurgique des minerais de cuivre sulfuré que l'on doit à MM. Rivot et Phillips, a été découvert à l'occasion d'un procédé imaginé en Angleterre par M. Napier, et qui consistait à soumettre le minerai préalablement grillé à l'action d'un courant voltaïque, qui arrivait dans la masse en fusion, d'un côté par la sole du fourneau en graphite, et de l'autre par une plaque de fonte suspendue à la surface du bain.

MM. Rivot et Phillips se sont assurés : 1° que le fer seul réduit le cuivre, sans l'intervention d'un courant voltaïque ;

2° Que le fer agit sur plusieurs silicates métalliques en fusion, comme il agit à une basse température sur les dissolutions salines des métaux que contiennent ces silicates ;

3° Que le protoxyde de fer, combiné avec la silice, et soumis à l'action d'une flamme oxydante, dans un fourneau à réverbère, passe à l'état de peroxyde plus facilement encore que dans les dissolutions aqueuses d'un sel de protoxyde de fer exposées à l'air ;

4° Que le fer plongé dans un triple silicate de cuivre, de chaux et de sesqui-oxyde de fer, ne précipite pas la plus faible quantité de cuivre avant que tout le sesqui-oxyde de fer ait été ramené au minimum ; d'où il suit qu'une grande partie du fer introduit dans un bain de silicate de sesqui-oxyde de fer s'y dissoudrait en pure perte.

MM. Rivot et Phillips ont donc été conduits, en partant des réactions que nous venons d'indiquer, à remplacer une partie de l'action du fer par celle du charbon. Quand ce dernier corps a ramené à l'état métallique une grande partie du cuivre, et que la masse est en pleine fusion, on fait agir le fer en barres sur le silicate de protoxyde de fer, de chaux et de cuivre, ne contenant plus que 2 à 3 pour 100 de cuivre. Alors la consommation du fer, au lieu de dépasser le poids du cuivre obtenu, comme cela avait lieu dans le procédé anglais, ne s'élève pas au-dessus des 15 centièmes du poids du cuivre.

Les minerais qui se composent, comme ceux de Cornouailles, de cuivre pyriteux à gangue de quartz et de pyrite de fer, sont soumis à un traitement qui se divise en trois opérations :

1° *Broyage du minerai.*

Cette opération a pour but de rendre le grillage très facile. Elle est peu coûteuse, et s'exécute au moyen de meules verticales.

2° *Grillage des minerais pulvérisés.* On l'opère dans un fourneau à réverbère analogue à ceux qu'on emploie dans les usines anglaises. Il faut avoir soin, dans cette opération, d'éviter que le minerai ne s'agglomère.

On termine le grillage par un coup de feu, afin de décomposer les sulfates qui se sont formés.

L'expérience a prouvé que le soufre peut être chassé presque complétement, de sorte que le cuivre obtenu par la fusion ne contient pas plus de 4 à 5 millièmes de soufre.

3° *Fusion du minerai grillé.* On l'exécute dans un fourneau à réverbère, avec addition de chaux ou d'autres fondants ; la réduction de l'oxyde de cuivre a lieu par l'action simultanée du charbon et du fer.

Pour opérer la fusion, le minerai grillé est mélangé avec la quantité convenable de chaux ou de fondants, et de houille maigre en petits morceaux, dans la proportion en poids de 2/3 de houille pour 1 d'oxygène à enlever au peroxyde de fer et à l'oxyde de cuivre. Ce mélange est chargé dans le fourneau, et porté rapidement à la fusion ; ce qui exige quatre à cinq heures.

Lorsque la fusion est complète, une forte proportion de cuivre est réduite par le charbon, et l'autre reste en dissolution dans le bain.

On place alors dans la scorie des barres de fer convergentes vers la porte de travail, et maintenues horizontales et de champ, de manière à être couvertes d'une couche de matière fondue. Cette opération s'exécute facilement au moyen de cannelures ménagées par retraits de briques dans la paroi du fourneau opposée à la porte de travail. Le fourneau établi à Grenelle par MM. Rivot et Phillips recevait six barres pesant environ 40 kilogrammes et présentant une surface de 1000 centimètres carrés ; la quantité de scories correspondant à cette surface a varié de 200 à 220 kilogrammes. Pour éviter l'action oxydante des flammes du fourneau, la surface du bain était couverte d'un peu de houille menue.

Après une action de trois à quatre heures, on a enlevé les barres, et l'on a fait couler le cuivre et la scorie dans un bassin latéral. La teneur des scories finales ne dépassait pas 5 à 6 millièmes de cuivre. Le cuivre contenait moins de 4 millièmes de fer, et 2 ou 3 millièmes de soufre ; il se rapportait par sa qualité aux cuivres marchands.

La consommation du fer a varié, dans les expériences, de 3 à 6 kilogrammes. Elle dépend, du reste, de la quantité de scories sur laquelle on fait agir le fer.

Nous avons décrit ce procédé qui présente de l'intérêt au point de vue théorique, mais nous devons dire que la pratique ne s'est pas encore prononcée sur son importance réelle.

TRAITEMENT DU CUIVRE CARBONATÉ PAR CÉMENTATION.

A Stadtberg (en Westphalie), on soumet certains cuivres carbonatés très pauvres à un traitement qui ne consomme qu'une petite quantité de combustible. Le minerai, débarrassé de sa gangue et du cuivre sulfuré qu'il contient, est soumis à l'action de l'acide sulfurique en vapeurs ; cet acide est produit directement au moyen de l'acide sulfureux, provenant du grillage des pyrites ou de la blende qu'on traite dans la même usine. Les vapeurs acides transforment le carbonate de cuivre en sulfate ; on sépare ce sel par un lavage, et on le précipite par le fer métallique. Le *cuivre de cément* ainsi obtenu est lavé avec soin, et fondu dans un four à réverbère ; on produit ainsi du cuivre noir presque pur, qu'il faut néanmoins soumettre au raffinage ordinaire pour l'amener à l'état de cuivre rosette.

URANIUM.

Équivalent : U = 750,00.

Historique.

Ce métal a été découvert en 1789 par Klaproth[1], dans le minéral qui porte le nom de *pechblende*. On lui donna d'abord le nom d'*urane*. Il fut examiné plus tard par MM. Arfvedson et Berzelius, et dans ces derniers temps par MM. Péligot et Ebelmen.

En 1823, M. Arfvedson crut avoir isolé l'urane métallique en réduisant par l'hydrogène l'oxyde vert d'urane. Mais en 1840, M. Péligot démontra que le corps que l'on avait pris jusqu'alors pour de l'urane était une combinaison d'oxygène avec un métal qu'il nomma *uranium*.

C'est donc M. Péligot qui a obtenu, le premier, à l'état de pureté, le métal contenu dans la pechblende.

Propriétés.

L'uranium se présente avec l'aspect d'une poudre noire. Il est très combustible et brûle à une température peu élevée, avec une vive incandescence. Il se conserve à l'air sans s'oxyder d'une manière apparente ; il ne décompose pas l'eau à la température ordinaire, mais se dissout dans les acides étendus en dégageant de l'hydrogène, et produit alors des sels verts d'uranium.

Il s'unit au chlore et au soufre avec dégagement de chaleur.

Préparation.

On prépare l'uranium pur en chauffant légèrement dans un creuset de platine un mélange de deux parties environ de chlorure vert d'uranium et d'une partie de potassium ; il se forme de l'uranium et du chlorure de potassium ; on enlève ce chlorure par des lavages, et le métal reste pur.

COMBINAISONS DE L'URANIUM AVEC L'OXYGÈNE.

L'uranium forme avec l'oxygène les cinq composés suivants :

Sous-oxyde	U^4O^3 ;
Autre sous-oxyde	Composition inconnue ;
Protoxyde.	UO ;
Oxyde noir	$U^4O^5 = (UO)^2,U^2O^3$;
Oxyde vert	$U^3O^4 = UO,U^2O^3$;
Peroxyde	U^2O^3.

SOUS-OXYDES D'URANIUM.

On connaît deux soux-oxydes d'uranium qui sont des composés peu stables.

Un de ces sous-oxydes s'obtient en versant de l'ammoniaque dans une dissolution de sous-chlorure d'uranium, U^4Cl^3 ; il se forme un précipité brun qui a pour composition U^4O^3, et qui correspond au sous-chlorure.

Cet oxyde décompose l'eau, dégage l'hydrogène en s'appropriant l'oxygène, et se transforme en un corps verdâtre qui est un autre sous-oxyde, dont la composition n'a pu être déterminée. (M. Péligot.)

PROTOXYDE D'URANIUM. UO.

U.	750,00	88,23
O.	100,00	11,77
	850,00	100,00

C'est cet oxyde qui avait été considéré d'abord comme de l'uranium métallique. On peut le préparer par différentes méthodes; celle qui réussit le mieux consiste à réduire par l'hydrogène, dans un tube de verre et sous l'influence d'une chaleur rouge, l'oxalate jaune d'uranium.

Le protoxyde d'uranium ainsi préparé est pyrophorique ; il se transforme à l'air en oxyde noir ; on peut l'obtenir cristallisé, et possédant un éclat métallique, en réduisant par l'hydrogène le chlorure double d'uranium et de potassium, ou simplement en soumettant ce chlorure double à la calcination.

L'hydrate de protoxyde d'uranium se prépare en décomposant par l'ammoniaque un sel vert d'uranium; il se précipite en flocons d'un brun rougeâtre. Il est soluble dans tous les acides et reproduit les sels verts d'uranium.

OXYDE NOIR D'URANIUM. $U^4O^5 = (UO)^2,U^2O^3$.

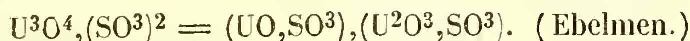
Cet oxyde s'obtient en laissant le protoxyde d'uranium s'oxyder à l'air. Calciné au rouge, il absorbe l'oxygène, et se transforme en oxyde vert; il est indécomposable par la chaleur, ne se combine pas intégralement avec les acides ; on doit le considérer comme une combinaison de protoxyde et de sesqui-oxyde d'uranium. (M. Péligot.)

C'est probablement à l'état d'oxyde noir que se trouve l'uranium dans la pechblende. (Ebelmen.)

OXYDE VERT D'URANIUM. $U^3O^4 = UO,U^2O^3$.

Cet oxyde prend naissance quand on chauffe dans l'oxygène ou à l'air l'uranium ou les oxydes précédents.

L'oxyde vert d'uranium peut se combiner intégralement avec l'acide sulfurique, et former un sel représenté par la formule suivante :



$$U^3O^4,(SO^3)^2 = (UO,SO^3),(U^2O^3,SO^3).$$ (Ebelmen.)

Ce sel, chauffé avec un excès d'acide sulfurique, dégage de l'acide sulfureux, et se transforme en sulfate de sesqui-oxyde d'uranium.

PEROXYDE D'URANIUM.

U^2	1500,00	83,34
O^3	300,00	16,66
	1800,00	100,00

Cet oxyde a été obtenu, à l'état d'hydrate, en soumettant à l'action de l'air un précipité d'un brun violacé qui se produit en exposant à la lumière solaire une dissolution d'oxalate jaune d'uranium. Le sesqui-oxyde ainsi préparé a pour formule : $U^2O^3,2HO$. (Ebelmen.)

On a isolé un autre hydrate de peroxyde d'uranium, U^2O^3,HO, en traitant par l'alcool l'azotate d'uranium ; la liqueur, évaporée à sec et reprise par l'eau, laisse comme résidu un précipité d'un beau jaune qui est l'hydrate U^2O^3,HO (M. Malaguti). Le peroxyde d'uranium anhydre s'obtient en calcinant à 250°, au bain d'huile, l'azotate d'uranium. (M. Jacquelain.)

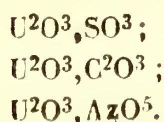
Cet oxyde est jaune, il est insoluble dans l'eau, très soluble dans les acides, et forme des dissolutions d'un beau jaune ; chauffé à 100°, il perd la moitié de son eau ; vers 300°, il devient anhydre. Par une plus forte chaleur, il dégage une partie de son oxygène, et passe à l'état d'oxyde vert intermédiaire.

Le peroxyde d'uranium se combine avec un grand nombre de bases, et forme de véritables sels qui sont insolubles. Il paraît donc se comporter dans certains cas comme un acide métallique.

Cet oxyde présente plusieurs particularités remarquables dans ses combinaisons avec les acides.

L'acide chlorhydrique ne le transforme pas en sesquichlorure, mais en un composé représenté par la formule : U^2O^2,Cl.

Il se combine avec tous les acides dans la proportion de 1 équivalent d'oxyde contre 1 équivalent d'acide. Ainsi, le sulfate, l'oxalate, l'azotate, ont pour formules :



$$U^2O^3,SO^3 ;$$
$$U^2O^3,C^2O^3 ;$$
$$U^2O^3,AzO^5.$$

Ces composés s'éloignent donc par leur composition des sels neutres formés par les sesqui-oxydes, tels que l'alumine, le sesqui-oxyde de fer, etc., qui contiennent 3 équivalents d'acide pour 1 équivalent de base.

Pour expliquer cette anomalie, on peut considérer le peroxyde d'uranium comme une combinaison de 1 équivalent d'oxygène avec un radical composé, l'*uranyle*, représenté par U^2O^2.

Le peroxyde d'uranium, U^2O^3, serait du protoxyde d'uranyle, U^2O^2,O, qui produirait, avec les bases, des sels présentant la composition ordinaire des sels neutres formés par les protoxydes. Le sel $(U^2O^2,O),SO^3$, serait un sulfate neutre, correspondant aux sulfates neutres formés par les protoxydes et ayant pour formule générale : MO,SO^3.

Le composé U^2O^2,Cl, serait du protochlorure d'uranyle.

(M. Péligot.)

L'expérience suivante semble appuyer cette ingénieuse hypothèse.

Si l'on introduit du protoxyde d'uranium, U^2O^2 (uranyle), dans une dissolution d'azotate d'argent, il se dépose de l'argent métallique, et le corps U^2O^2, fonctionnant alors comme un véritable corps simple, se substitue à l'argent ; cette réaction n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz. (Ebelmen.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS VERTS D'URANIUM (SELS DE PROTOXYDE).

Les dissolutions des sels verts d'uranium donnent, avec la potasse et l'ammoniaque, un précipité gélatineux, brun noirâtre, d'oxyde hydraté. Au contact de l'air, ce précipité devient jaune, et se convertit en peroxyde d'uranium, qui reste combiné avec l'alcali.

L'acide oxalique forme, dans les mêmes dissolutions, un précipité blanc verdâtre d'oxalate : $UO,C^2O^3,3HO$.

L'acide sulfhydrique n'exerce pas d'action sur les sels verts d'uranium : le sulfhydrate d'ammoniaque les précipite en noir.

Les sels verts d'uranium sont très avides d'oxygène ; l'acide azotique les transforme, même à froid, en sels jaunes (sels de peroxyde) ; ils réduisent les sels d'or et d'argent.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS JAUNES D'URANIUM (SELS DE PEROXYDE).

Les dissolutions des sels de peroxyde d'uranium sont jaunes ; elles donnent des précipités jaunes avec les alcalis ; le peroxyde d'uranium jouant le rôle d'un acide faible, on obtient ainsi des uranates insolubles dans un excès d'alcali.

Ces sels donnent, avec le carbonate de soude, un précipité jaune de

carbonate, soluble dans un excès de réactif et dans le carbonate d'ammoniaque.

Le cyanoferrure de potassium les précipite en rouge brun.

L'acide sulfhydrique n'exerce pas d'action sur les sels jaunes d'uranium.

Le sulfhydrate d'ammoniaque forme un précipité jaune brun, presque insoluble dans un excès de réactif.

Le tannin fait naître dans la dissolution de ces sels un précipité brun foncé.

Les sels de peroxyde d'uranium présentent un dichroïsme très marqué quand ils sont transparents et cristallisés. Ils se déposent souvent de leurs dissolutions en cristaux volumineux.

Le peroxyde d'uranium se comporte comme un véritable protoxyde; il forme en effet un *émétique*, et remplace l'équivalent de potasse contenu dans l'émétique ordinaire. (M. Péligot.)

Le sulfate de peroxyde d'uranium, combiné avec le sulfate de potasse, produit un sel double qui ne présente ni la composition ni les caractères génériques des aluns.

PROTOCHLORURE D'URANIUM. UCl.

U	750,00	62,85
Cl	443,20	37,15
	1193,20	100,00

Le protochlorure d'uranium a été obtenu en décomposant par le chlore, sous l'influence de la chaleur, un mélange intime de protoxyde d'uranium (urane) et de charbon; la réaction se fait dans un tube de verre.

Ce corps est volatil et se condense dans le tube, à une petite distance de la partie chauffée, en octaèdres d'une grande régularité, ayant une sorte d'éclat métallique et une couleur verte foncée.

Le protochlorure d'uranium est déliquescent; sa dissolution est verte.

Il absorbe le gaz ammoniac et forme ainsi le composé $AzH^3,3UCl$. On n'a pas obtenu, jusqu'à présent, de combinaisons formées par le protochlorure d'uranium avec des chlorures alcalins.

Au moyen de ce chlorure, on a pu préparer un oxalate : $UO,C^2O^3,3HO$, et un sulfate : $UO,SO^3,4HO$. (M. Péligot.)

On a obtenu un sulfate neutre de protoxyde d'uranium cristallisé, ayant pour formule : $UO,SO^3,2HO$, et un sulfate bibasique : $(UO)^2,SO^3,2HO$. (Ebelmen.)

Le composé nommé *chlorure d'uranyle*, U^2O^2,Cl, se prépare en faisant passer du chlore sur du protoxyde d'uranium (U^2O^2). Le composé U^2O^2,Cl

peut se combiner avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque pour former des composés cristallisables qui sont représentés par les formules suivantes : $U^2O^2Cl,KCl,2HO$ — $U^2O^2Cl,AzH^3,HCl,2HO$.

PROTOBROMURE D'URANIUM. UBr.

Le protobromure d'uranium peut être obtenu sous la forme de cristaux verts en dissolvant le protoxyde d'uranium hydraté dans l'acide bromhydrique. Cet acide dissout également le peroxyde d'uranium ; il se forme alors un oxybromure d'uranium U^2O^2Br, qui cristallise en aiguilles jaunes solubles dans l'eau et dans l'alcool. Cet oxybromure se combine avec les bromures alcalins.

PROTO-IODURE D'URANIUM. UI.

Le proto-iodure d'uranium s'obtient en dissolvant le protoxyde d'uranium hydraté dans l'acide iodhydrique. Sa dissolution se décompose aisément par l'évaporation à l'air et donne des cristaux noirs d'oxy-iodure d'uranium.

Le *fluorure* et le *cyanure d'uranium* ne sont connus que par les combinaisons qu'ils forment avec d'autres corps. L'oxyfluorure d'uranium U^2O^2Fl, et l'oxycyanure U^2O^2Cy s'obtiennent en traitant le peroxyde d'uranium hydraté par les acides fluorhydrique et cyanhydrique. Le premier de ces deux composés est blanc et soluble dans l'eau ; le second est jaune et insoluble.

FORMULES DES PRINCIPAUX SELS DE PROTOXYDE D'URANIUM.

Sulfates	$UO,SO^3,4HO$. $(UO)^2,SO^3,3HO$.
Sulfate de protoxyde d'uranium et de potasse	$(KO,SO^3),(UO,SO^3)^2$.
Sulfate de protoxyde d'uranium et d'ammoniaque	$(AzH^3,HO,SO^3),(UO,SO^3)$.
Phosphate	$(UO)^2,HO,PhO^5,2HO$.
Arséniate	$(UO)^2,HO,AsO^5,3HO$.
Oxalates	$UO,C^2O^3,3HO$. $2UO,3C^2O^3,2HO$.
Oxalate d'uranium et de potasse	$(KO,C^2O^3),(UO,C^2O^3)^5,10HO$.
Oxalate d'uranium et d'ammoniaque. .	$(AzH^3,HO,C^2O^3),(UO,C^2O^3),HO$.

FORMULES DES PRINCIPAUX SELS DE PEROXYDE D'URANIUM.

Azotate	$U^2O^3,AzO^5,6HO$. (MM. Ebelmen et Péligot.)
Sulfate neutre.	$U^2O^3,SO^3,3HO$. (M. Péligot.)
Sulfate acide.	$U^2O^3,(SO^3)^2,HO$. (M. Péligot.)
Sulfate double d'uranium et de potasse.	$(U^2O^3,SO^3),(KO,SO^3),2HO$. (M. Péligot.)
Sulfite d'uranium	$U^2O^3,SO^2,4HO$. (M. Girard.)
Carbonate double d'uranium et d'ammoniaque.	$(U^2O^3,CO^2),(AzH^3,HO,CO^2)^2$.
Phosphates d'uranium.	$U^2O^3,PhO^5,5HO$. $(U^2O^3)^2,PhO^5,9HO$. (M. Werther.)
Phosphate double d'uranium et de cuivre (chalkolite)	$(U^2O^3)^2,CuO,PhO^5,8HO$.
Phosphate double d'uranium et de chaux (uranite)	$(U^2O^3)^2,CaO,PhO^5,8HO$.
Pyrophosphate d'uranium	$(U^2O^3)^2,PhO^5,5HO$. (M. Girard.)
Arséniates d'uranium	$U^2O^3,AsO^5,5HO$. $(U^2O^3)^2,AsO^5,9HO$.
Arséniate double d'uranium et de soude.	$(U^2O^3)^2,NaO,AsO^5,5HO$. (M. Werther.)
Oxalate	$U^2O^3,C^2O^3,3HO$. (MM. Ebelmen et Péligot.)
Oxalate double d'uranium et de potasse.	$(U^2O^3,C^2O^3),(KO,C^2O^3,3HO)$. (M. Ebelmen.)

PRÉPARATION DU PEROXYDE D'URANIUM ET DE SES SELS.

La *pechblende* présente la composition suivante :

Oxyde d'uranium intermédiaire . . .	79,1
Silice	5,3
Oxyde de plomb.	6,2
Oxyde de fer.	3,0
Chaux.	2,8
Magnésie	0,4
Arsenic	1,1
Bismuth et cuivre.	0,6
Eau.	0,3
	98,8

(M. Rammelsberg.)

Pour préparer avec la pechblende les sels et le peroxyde d'uranium, on peut employer l'une des méthodes suivantes :

1° On attaque le minéral réduit en poudre fine, par l'eau régale. La liqueur, évaporée à sec et reprise par l'eau, est précipitée par un courant d'acide sulfhydrique, qui détermine la séparation de l'arsenic, du cuivre,

du plomb et du bismuth. On chasse l'excès d'acide sulfhydrique par l'ébullition, et l'on traite la liqueur par l'ammoniaque; le précipité, encore humide, est soumis à l'action du carbonate d'ammoniaque, qui laisse à l'état insoluble le peroxyde de fer, et dissout les autres oxydes; la liqueur est évaporée et le résidu est soumis à la calcination. Il se forme de l'oxyde vert d'uranium et des uranates de chaux, de zinc, de nickel et de cobalt. En traitant le produit de la calcination par l'acide chlorhydrique un peu étendu, l'oxyde d'uranium reste à l'état de pureté, tandis que les uranates métalliques se dissolvent; on peut retirer ensuite facilement le peroxyde d'uranium de ses combinaisons avec les bases.

(M. Arfvedson.)

2° On peut suivre une méthode beaucoup plus simple, qui consiste à traiter la pechblende pulvérisée par l'acide azotique. Pour réduire facilement la pechblende en poudre, on la réduit en morceaux qu'on fait chauffer au rouge, et qu'on *étonne* en les projetant dans l'eau. La dissolution de la pechblende dans l'acide azotique est évaporée à sec et reprise par l'eau; il se sépare du sulfate de plomb, des sous-sulfates et des sous-arséniates de fer. La liqueur, filtrée et évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, ne tarde pas à cristalliser. Ces cristaux sont traités par l'éther, qui dissout l'azotate d'uranium. La dissolution éthérée fournit par l'évaporation spontanée des cristaux très purs de sel d'uranium qui peuvent servir à préparer tous les composés de ce métal.

Les eaux mères sont soumises à l'action de l'acide sulfhydrique, qui précipite le cuivre, le plomb et l'arsenic, et peuvent, au moyen d'une nouvelle calcination et d'un traitement par l'éther semblable au précédent, donner encore de l'azotate d'uranium. (M. Péligot.)

3° On peut aussi préparer l'azotate d'uranium en épuisant le minerai pulvérisé par l'acide chlorhydrique étendu; on calcine le résidu avec un excès de charbon, dans un creuset ouvert, afin de volatiliser en partie le soufre et l'arsenic; puis on soumet la masse à l'action de l'acide chlorhydrique concentré qui enlève le fer, et une certaine quantité de plomb et même de cuivre; on grille de nouveau le résidu, et on le traite par l'acide azotique.

Le plomb et le cuivre qui restent sont séparés par l'acide sulfhydrique. Pour enlever complétement l'arsenic, on fait bouillir la liqueur avec de l'acide sulfureux, et l'on précipite l'arsenic, à l'état de sulfure, au moyen de l'acide sulfhydrique. Les liqueurs abandonnées à l'évaporation donnent de beaux cristaux d'azotate d'uranium. (Ebelmen.)

L'*uranite d'Autun* est un phosphate de chaux et d'oxyde d'uranium, représenté par la formule suivante : $CaO,(U^2O^3)^2,PhO^5,8HO$. (M. Péligot.)

Dans le minéral appelé *chalkolite*, qui est isomorphe avec l'uranite, la chaux est remplacée par l'oxyde de cuivre.

L'oxyde d'urane, l'uranate de potasse, ou simplement l'uranite d'Au-

tun débarrassée de sa gangue, sont employés depuis quelque temps pour produire des verres, qui sont incolores ou d'un jaune orangé, verdâtres et opalins, selon la position qu'occupent leurs facettes par rapport aux rayons lumineux.

L'uranate de potasse présente une belle teinte d'un jaune orangé, et pourrait être employé en peinture.

TUNGSTÈNE.

ÉQUIVALENT : Tu = 1188,36.

Historique.

L'acide tungstique a été découvert par Schéele en 1780, dans le minéral appelé depuis *schéelin calcaire* (tungstate de chaux). Peu de temps après, les frères d'Elhuyart démontrèrent la présence du tungstène dans le wolfram (tungstate de fer et de manganèse), et isolèrent ce métal en réduisant l'acide tungstique.

Propriétés.

Le tungstène, préparé à une température peu élevée, est d'un gris foncé et peut prendre de l'éclat par le frottement ; il est fixe et presque infusible ; il s'agglomère lorsqu'on le chauffe à la température de 150° du pyromètre, devient très dur et se laisse à peine attaquer par la lime. Sa densité est égale à 17,6.

Il s'oxyde par le grillage, brûle, et se transforme en acide tungstique.

Il ne paraît pas décomposer l'eau ; les acides sulfurique et chlorydrique n'exercent sur lui aucune action ; l'acide azotique ou l'eau régale le transforment en acide tungstique. L'azotate de potasse et les alcalis l'oxydent et le convertissent en tungstates alcalins.

Le tungstène ne se combine pas directement avec le soufre ; il brûle dans le chlore et se change en protochlorure.

Préparation.

On prépare le tungstène métallique en réduisant l'acide tungstique au creuset brasqué en présence du carbonate de soude.

COMBINAISONS DU TUNGSTÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

Le tungstène se combine avec l'oxygène pour former un oxyde TuO^2, un acide TuO^3, et un composé intermédiaire TuO^2,TuO^3.

OXYDE DE TUNGSTÈNE. TuO^2.

Tu.	1188,36	85,59
O^2.	200,00	14,41
	1388,36	100,00

L'oxyde de tungstène se présente sous différents aspects, selon le procédé que l'on a suivi pour le préparer : il est d'un brun mat, lorsqu'on l'obtient en réduisant l'acide tungstique pulvérulent par l'hydrogène ; si

l'acide tungstique employé est cristallisé, l'oxyde est d'un rouge de cuivre foncé.

On produit de l'oxyde de tungstène en chauffant au rouge l'acide tungstique dans un creuset brasqué ; mais alors il est toujours mélangé avec un oxyde bleu intermédiaire.

L'oxyde de tungstène peut être obtenu par voie humide, en versant de l'acide chlorhydrique sur de l'acide tungstique et introduisant une lame de zinc dans la liqueur ; ainsi préparé, il est peu stable et absorbe facilement l'oxygène.

L'oxyde de tungstène ne se combine pas avec les acides. Si on le fait bouillir avec une dissolution de potasse, il décompose l'eau et donne naissance à du tungstate de potasse ; chauffé au contact de l'air, il brûle comme de l'amadou et se transforme en acide tungstique.

COMBINAISON D'OXYDE DE TUNGSTÈNE ET DE SOUDE.

On obtient une combinaison d'oxyde de tungstène et de soude en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur du tungstate de soude très acide que l'on chauffe au rouge: la masse traitée par l'eau donne du tungstate neutre de soude qui se dissout, et laisse un résidu cristallin, de couleur jaune, ayant presque l'éclat de l'or, qui est la combinaison d'oxyde de tungstène et de soude ; on la purifie par des lavages à l'acide chlorhydrique, et on la débarrasse de l'acide tungstique en excès par des lavages avec une eau alcaline.

Ce composé cristallise en cubes ; il est tout à fait inattaquable par les acides, et même par l'eau régale ; il a pour composition $NaO,2TuO^2$.

(M. Wœhler.)

ACIDE TUNGSTIQUE. TuO^3.

Tu	1188,36	79,84
O^3	300,00	20,16
	1488,36	100,00

L'acide tungstique est d'un beau jaune paille ; sa densité est 6,12 ; il est insipide et insoluble dans l'eau, sans action sur les couleurs bleues végétales ; la chaleur, la lumière, les matières organiques, le ramènent à l'état d'oxyde bleu intermédiaire ; il est réduit par le charbon et l'hydrogène. Fondu avec le borax, il donne un verre jaune ou rougeâtre, suivant les proportions d'acide tungstique employé. Il se combine facilement avec les bases, et se dissout dans l'ammoniaque, lorsqu'il n'a pas été calciné.

En attaquant le wolfram par du nitre à une température un peu supérieure au point de fusion de ce sel, et reprenant la masse par l'eau, on obtient un tungstate de potasse qui contient une variété d'acide tungstique soluble dans l'eau. (M. Persoz.)

Préparation.

On prépare l'acide tungstique : 1° en chauffant à l'air le protoxyde de tungstène ; 2° en décomposant le tungstate d'ammoniaque par la chaleur dans des vases ouverts ; 3° en grillant le sulfure préparé par voie humide ; 4° en décomposant un tungstate par un acide : ce dernier procédé est employé ordinairement pour préparer l'acide tungstique. On calcine au rouge le wolfram avec un excès de carbonate de potasse ou de soude ; on traite la masse par l'eau qui laisse à l'état insoluble les oxydes de fer et de manganèse : la liqueur filtrée contient du tungstate de soude qu'on décompose par l'acide chlorhydrique.

Comme il est difficile de laver l'acide tungstique ainsi préparé, et de le séparer de l'acide chlorhydrique qu'il retient, on a proposé d'ajouter au mélange de tungstate alcalin et d'acide chlorhydrique en excès, du zinc qui ramène l'acide tungstique à l'état d'oxyde bleu dont le lavage est plus facile : cet oxyde, chauffé à l'air ou avec de l'acide azotique, se convertit facilement en acide tungstique.

OXYDE BLEU DE TUNGSTÈNE. TuO^3,TuO^2.

Ce composé se produit toutes les fois que l'acide tungstique est soumis à une réduction partielle ; il se forme principalement :

1° Lorsqu'on fait arriver un courant d'hydrogène sur de l'acide tungstique chauffé à la flamme d'une lampe à alcool (M. Malaguti) ;

2° Par la calcination en vase clos du tungstate d'ammoniaque ;

3° Quand on introduit du zinc dans une liqueur contenant à la fois de l'acide tungstique et de l'acide chlorhydrique.

L'acide tungstique se combine avec l'oxyde de tungstène en plusieurs proportions, pour former des composés dont la teinte est verdâtre.

TUNGSTATES.

Les seuls tungstates solubles sont à base de potasse, de soude et d'ammoniaque ; les tungstates de soude et d'ammoniaque cristallisent facilement.

Tous les tungstates neutres sont décomposés par les acides solubles, qui produisent un précipité consistant en un tungstate acide, qu'une ébullition prolongée avec un excès d'acide transforme en acide tungstique pur d'une couleur jaune.

L'acide sulfureux ne décompose pas les tungstates alcalins ; l'acide sulfhydrique et les sulfures n'y forment pas de précipités, mais les changent en sulfures doubles solubles. Le cyanoferrure de potassium ne les précipite pas.

Le zinc, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, les colore en leu.

On a obtenu, dans des circonstances particulières, des tungstates qui ésistent à l'action des acides ou qui ne sont précipités qu'avec une xtrême lenteur. (M. Margueritte.)

Il existe plusieurs hydrates d'acide tungstique, qui forment avec 'ammoniaque des sels correspondant à ces hydrates. Ces divers com-posés laissent, par la calcination, un résidu TuO^3, qui présente la même composition centésimale, quel que soit l'acide ou le sel ammoniacal dont l dérive, mais qui ne peut régénérer que l'espèce de tungstate d'ammo-niaque qui a servi à le préparer.

L'acide tungstique, qu'on obtient sous la forme d'une poudre jaune par l'action de l'acide azotique ou de l'eau régale sur le wolfram, ayant pour formule TuO^3,HO, les autres acides tungstiques sont représentés par les formules suivantes : Tu^2O^6, Tu^3O^9, Tu^4O^{12}, Tu^5O^{15}, Tu^6O^{18}. Ces diverses modifications de l'acide tungstique expliqueraient les réactions singulières de quelques tungstates. Ainsi on sait que quelques uns de ces sels laissent précipiter complétement leur acide lorsqu'on les traite par les acides azotique ou chlorhydrique, tandis que d'autres ne donnent pas de précipité, même dans des liqueurs très concentrées : cette diffé-rence tiendrait à l'espèce d'acide qui se trouve dans ces tungstates ; les tungstates ordinaires MO,TuO^3 contiennent un acide insoluble, et les tungstates MO,Tu^2O^6 et MO,Tu^5O^{15} sont formés par un acide qui se dis-sout dans l'eau.

On a constaté en outre que tous les tungstates, à l'exception des sels neutres (MO,TuO^3), retiennent une certaine quantité d'eau qui ne peut pas être remplacée par les oxydes métalliques, et constitue une partie es-sentielle de ces sels, car leurs propriétés dépendent de la présence même de cette eau.

Voici les formules et les noms assignés aux divers états de l'acide tung-stique, et à quelques unes des combinaisons de cet acide avec l'eau et avec les bases :

Premier type. — Tungstates.

Acide tungstique anhydre. . . .	TuO^3 ;
Acide tungstique hydraté. . . .	TuO^3,HO ;
Tungstate d'ammoniaque. . . .	AzH^3,HO,TuO^3 ;
Tungstate de potasse	$KO,TuO^3,5HO$;
Tungstate de soude.	$NaO,TuO^3,2HO$.
Etc.	

Deuxième type. — Isotungstates.

Acide isotungstique anhydre . .	Tu^2O^6 ;
Acide isotungstique hydraté. . .	Tu^2O^6,HO.

Troisième type. — Métatungstates.

Acide métatungstique anhydre .	Tu^3O^9 ;
Acide métatungstique desséché à la température ordinaire. . .	$(Tu^3O^9,HO),2HO$.

Quatrième type. — Paratungstates.

Acide anhydre	Tu^4O^{12} ;
Acide desséché à 200°	$Tu^4O^{12},2HO$;
Paratungstate de potasse	$(\frac{5}{3}KO,\frac{1}{3}HO,Tu^4O^{12}),2HO$.

Cinquième type. — Homotungstates.

Homotungstate d'ammoniaque .	$[\frac{5}{6}(AzH^3,\frac{1}{6}(HO),Tu^5O^{15}],8HO$.

Sixième type. — Polytungstates.

Acide anhydre	Tu^6O^{18} ;
Acide desséché à 200°	$Tu^6O^{18},3HO$;
Polytungstate d'ammoniaque . .	$(AzH^3)^3,3HO,Tu^6O^{18}$.

L'acide tungstique qu'on obtient en traitant le wolfram par l'eau régale contient 1 équivalent d'eau qu'il ne perd qu'au-dessus de 200° ; il est soluble dans l'ammoniaque, et produit un sel blanc qui peut cristalliser en prismes à 6 pans ou en lames minces qui ont à peu près l'aspect de l'acide borique. Ce sel se décompose par l'évaporation, et se change en paratungstate d'ammoniaque. Ce nouveau sel est peu soluble dans l'eau, et par l'addition d'un excès considérable d'ammoniaque, il ne peut plus se redissoudre dans la quantité de liquide qui le tenait primitivement en dissolution.

Le précipité blanc, gélatineux, qu'on obtient en traitant les tungstates de potasse ou de soude neutres par l'acide azotique, est un hydrate différent du précédent, mais qu'une dessiccation ménagée ramène à l'état de TuO^3,HO. (M. Laurent.)

WOLFRAM.

On n'a rencontré ce corps jusqu'à présent que dans les terrains primitifs et accompagnant presque toujours les minerais d'étain. Il se trouve principalement en Saxe, en Suède, en Espagne et en France, dans les environs de Limoges.

Le wolfram de la Haute-Vienne a pour formule : $(FeO,TuO^3)^3$, (MnO,TuO^3), et celui de Zinnwald : $(FeO,TuO^3)^2,(Mno,TuO^3)^3$. Ils contiennent l'un et l'autre une petite quantité de chaux et de magnésie.

La composition du wolfram est assez variable. Le wolfram de Glazebach et celui de Pfaffenberg (Harz) sont représentés par $(FeO,TuO^3)^4$,

(MnO,TuO^3) ; celui de Meiseberg a pour formule : (FeO,TuO^3)^5, (MnO,TuO^3). (M. Schneider.)

Le wolfram se présente en gros cristaux, d'un brun noir éclatant, à cassure lamelleuse, dont la forme primitive est un prisme rhomboïdal oblique de 101°, dont la base fait avec les faces un angle très voisin d'un angle droit, de 91° 33'. (M. Descloizeaux.)

Sa densité est 7,333. L'eau régale l'attaque assez facilement, et en sépare l'acide tungstique sous la forme d'une poudre jaune. Fondu avec les alcalis ou les carbonates alcalins, le wolfram est décomposé et donne une dissolution qui laisse précipiter par les acides de l'acide tungstique hydraté.

Le wolfram de Limoges fournit les 3/4 de son poids environ d'acide tungstique.

BICHLORURE DE TUNGSTÈNE. $TuCl^2$.

Le bichlorure de tungstène est solide, cristallin, d'un rouge foncé, très fusible et volatil à une température élevée. Il est décomposé par l'eau en acide chlorhydrique et en oxyde de tungstène d'un brun violacé.

On prépare le bichlorure de tungstène en chauffant le tungstène métallique dans un courant de chlore.

PERCHLORURE DE TUNGSTÈNE. $TuCl^3$.

Ce composé ressemble beaucoup au bichlorure ; on l'obtient, mélangé avec ce dernier composé, quand on chauffe le sulfure de tungstène dans un courant de chlore.

On obtient un oxychlorure de tungstène TuO^2Cl, sous la forme de paillettes blanches, très volatiles et d'une odeur piquante, en chauffant de l'oxyde de tungstène dans un courant de chlore. Le brôme forme un composé analogue TuO^2Br, dans les mêmes circonstances.

AMIDO-AZOTURES DE TUNGSTÈNE.

Quand on soumet le bichlorure de tungstène à l'action d'un courant d'ammoniaque, tout le chlore qu'il contient passe à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque, qu'on peut séparer entièrement par volatilisation en chauffant légèrement à la fin de l'opération. Le bichlorure de tungstène se transforme ainsi en un corps noir, qui dégage de l'ammoniaque quand on le chauffe au contact de l'air, et s'enflamme en se changeant en acide tungstique. Ce composé est une combinaison d'azoture et d'amidure de tungstène $(TuAz)^2,TuAzH^2$. Il résiste à l'action des acides et des alcalis en dissolution ; mais il est attaqué par la potasse en fusion, qui forme avec lui du tungstate de potasse en dégageant de l'ammoniaque et de l'hydrogène.

Quand on chauffe ce composé au rouge naissant dans un courant d'hydrogène, il perd 1 équivalent d'azote à l'état d'ammoniaque et se change en un corps grisâtre représenté par $Tu^2Az,TuAzH^2$. Ce composé, de même que le précédent, donne un résidu de tungstène métallique quand on le soumet à l'action d'une forte chaleur. (M. Woehler.)

OXY-AMIDO-AZOTURE DE TUNGSTÈNE.

L'acide tungstique, chauffé dans un courant d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il devienne légèrement incandescent, se change en un corps noir, d'un aspect demi-métallique, dont la composition peut être représentée par $(TuAz)^3,Tu^2AzH^2,2TuO^2$. La chaleur le décompose en dégageant de l'ammoniaque; il résiste à l'action des acides et des alcalis; il brûle avec éclat quand on le chauffe au contact de l'air; le minium et l'oxyde de cuivre l'oxydent aisément. Il est complétement ramené à l'état métallique quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène.

On obtient un composé noir qui paraît identique avec le précédent, quand on chauffe à une température élevée un mélange de tungstate de potasse et d'un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque, qu'on recouvre d'une couche de chlorure de potassium. Le produit de cette opération est traité par l'eau, puis par une dissolution faible de potasse qui dissout du tungstate acide de potasse. Le résidu noir, ainsi obtenu, contient de l'azote et de l'hydrogène; il se transforme en tungstène métallique pur quand on le chauffe au rouge blanc. Ce composé avait d'abord été décrit comme du bi-oxyde de tungstène. (M. Woehler.)

SULFURES DE TUNGSTÈNE. TuS^2 — TuS^3.

Les sulfhydrates de sulfures dissolvent l'acide tungstique; lorsqu'on sursature cette dissolution par un acide, il s'en sépare un précipité brun qui est le sulfure TuS^3, correspondant par sa composition à l'acide tungstique TuO^3.

Exposé à une chaleur rouge, ce persulfure se décompose et laisse pour résidu un sulfure TuS^2, qu'on peut aussi préparer en calcinant fortement un mélange de 1 partie d'acide tungstique et de 6 parties de cinabre.

PHOSPHURES DE TUNGSTÈNE.

Quand on chauffe du tungstène métallique en poudre fine dans un courant de vapeur de phosphore, ces deux corps se combinent directement, et l'on obtient un phosphure de tungstène pulvérulent et de couleur grise, dont la composition est représentée par Tu^3Ph^2.

Lorsqu'on maintient pendant une heure à la température d'un feu de forge, et dans un creuset brasqué, un mélange d'acide tungstique et d'acide phosphorique, on obtient de gros cristaux prismatiques d'un gris d'acier et d'un éclat métallique. La densité de ces cristaux est représentée par 5,207 ; ils ne sont attaqués par aucun acide et résistent à l'action de l'eau régale. Leur composition correspond à la formule Tu^4Ph.

(M. Wright.)

MOLYBDÈNE.

Équivalent : Mb = 575,83.

Historique.

L'acide molybdique fut préparé, pour la première fois, par Schéele, en 1778, au moyen du sulfure de molybdène natif, qu'on avait confondu jusqu'alors avec la plombagine. Schéele démontra que ce minéral contient du soufre, et obtint un acide métallique particulier, d'où le molybdène fut retiré quelques années plus tard par Hielm et par Pelletier. Le molybdène fut ensuite étudié par Bucholz, Berzelius, etc.

Propriétés.

Le molybdène est blanc, il a l'apparence de l'argent mat, et peut être poli. Sa densité est 8,615. Il entre difficilement en fusion ; on l'obtient cependant en culot : exposé à l'air, il éprouve une oxydation superficielle ; si on le chauffe au rouge, il passe d'abord à l'état d'oxyde brun, et devient ensuite bleu ; à une température plus élevée, il se transforme en cristaux blancs d'acide molybdique.

L'acide azotique attaque vivement le molybdène, et le change en acide molybdique.

L'acide sulfurique concentré agit sur le molybdène, à l'aide de la chaleur et dégage de l'acide sulfureux.

Les acides chlorhydrique, phosphorique et fluorhydrique sont sans action sur ce métal. L'eau régale le dissout aisément.

La potasse n'attaque le molybdène que très difficilement, même par voie de fusion ; le nitre le transforme rapidement en molybdate de potasse, à l'aide de la chaleur.

On prépare le molybdène en réduisant l'acide molybdique, par le charbon ou l'hydrogène, à une température rouge.

COMBINAISONS DU MOLYBDÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

Le molybdène se combine en trois proportions avec l'oxygène, forme deux bases salifiables, qui ont pour formules : MbO et MbO^2, et un acide qui est représenté par MbO^3.

On connaît, en outre, deux oxydes intermédiaires, résultant de l'union de l'acide molybdique et du deutoxyde de molybdène.

PROTOXYDE DE MOLYBDÈNE. MbO.

Mb.	575,83	85,20
O	100,00	14,80
	675,83	100,00

Cet oxyde est d'un brun noir ; on peut l'obtenir à l'état anhydre, en décomposant l'acide molybdique par une petite quantité de charbon : on le prépare à l'état hydraté, en dissolvant un molybdate dans un excès d'acide chlorhydrique, et en mettant la liqueur en digestion avec du zinc; elle devient d'abord bleue, puis rougeâtre, et enfin noire; la dissolution contient alors du chlorure de zinc et du protochlorure de molybdène MbCl. La potasse en excès précipite de cette dissolution de l'hydrate d'oxyde de molybdène qui est brun.

L'hydrate de protoxyde de molybdène, chauffé dans le vide jusqu'au rouge naissant, se déshydrate d'abord, devient tout à coup incandescent, et perd sa solubilité dans les acides. Il est insoluble dans les alcalis, mais il se dissout dans le carbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se transforme en deutoxyde.

DEUTOXYDE DE MOLYBDÈNE. MbO^2.

Mb.	575,83	74,22
O^2	200,00	25,78
	775,83	100,00

On obtient le deutoxyde de molybdène à l'état anhydre, en chauffant fortement du molybdate d'ammoniaque ou en calcinant un mélange de molybdate de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque. Cet oxyde est d'un rouge de cuivre foncé ou d'un brun pourpré; il est insoluble dans les acides sulfurique, chlorhydrique et fluorhydrique. L'acide azotique le change en acide molybdique.

Pour préparer le deutoxyde de molybdène hydraté, on traite par du cuivre une dissolution d'acide molybdique dans l'acide chlorhydrique; on forme ainsi du chlorure de cuivre et du bichlorure de molybdène; en ajoutant dans la liqueur un excès d'ammoniaque, on précipite l'hydrate de deutoxyde de molybdène, tandis que l'oxyde de cuivre est maintenu en dissolution. D'après les recherches de M. Kobell, il se formerait, dans ce cas, du sesqui-oxyde de molybdène Mb^2O^3. Le deutoxyde de molybdène ressemble entièrement à l'hydrate de sesqui-oxyde de fer ; il s'oxyde à l'air, et devient vert en se transformant en molybdate de

molybdène. Il est peu soluble dans l'eau, rougit faiblement le tournesol, et cependant ne se comporte dans aucune circonstance comme un acide.

ACIDE MOLYBDIQUE. MbO^3.

Mb	575,83	65,74
O^3.	300,00	34,26
	875,83	100,00

Cet acide est blanc et devient jaune par la calcination ; il peut être obtenu cristallisé en aiguilles soyeuses et brillantes ; il est fusible, et se prend en une masse cristalline par le refroidissement ; il se volatilise surtout lorsqu'on le chauffe dans des vases ouverts ; ses vapeurs se condensent en écailles blanches et cristallines. Sa densité est 3,5.

L'acide molybdique est un peu soluble dans l'eau, qui en prend 1/570 de son poids à la température ordinaire ; il est beaucoup plus soluble à chaud. Sa dissolution rougit le tournesol.

Les métaux, les acides, etc., ou les sels qui absorbent facilement l'oxygène, tels que le fer, le zinc, l'acide sulfhydrique, le sulfate de protoxyde de fer, le protochlorure d'étain, etc., transforment l'acide molybdique en un oxyde intermédiaire.

Préparation.

L'acide molybdique se prépare au moyen du sulfure de molybdène, que l'on trouve dans la nature.

Il suffit de griller ce corps pendant un certain temps, ou de l'oxyder par l'acide azotique, pour le transformer en acide molybdique impur. On purifie l'acide molybdique en le faisant entrer en combinaison avec les bases et principalement avec l'ammoniaque, et en décomposant le molybdate d'ammoniaque par un acide qui donne de l'acide molybdique pur.

L'oxyde de molybdène, traité par l'acide azotique, produit aussi de l'acide molybdique.

MOLYBDATES DE DEUTOXYDE DE MOLYBDÈNE.

L'acide molybdique se combine avec le deutoxyde de molybdène en différentes proportions, et forme des oxydes intermédiaires qui présentent de belles teintes bleues ou vertes.

Le composé bleu que quelques chimistes ont considéré comme un *acide molybdeux*, et qui est un oxyde intermédiaire, s'obtient :

1° En réduisant l'acide molybdique par le charbon à une basse température.

2° En triturant pendant longtemps, dans l'eau, un mélange de 4 parties d'acide molybdique et de 3 parties de deutoxyde de molybdène.

3° En faisant passer un courant d'hydrogène sur de l'acide molybdique chauffé au rouge naissant.

4° En précipitant le bichlorure de molybdène par le molybdate d'ammoniaque.

Ce composé bleu est soluble dans l'eau ; il est précipité de sa dissolution par le sel ammoniac ; l'air, l'acide azotique, le chlore, le changent rapidement en acide molybdique. Il paraît être formé par la combinaison de 4 équivalents d'acide molybdique avec 1 équivalent de deutoxyde de molybdène ; sa formule est : $MbO^2,(MbO^3)^4$.

Il existe un autre molybdate de molybdène qui a pour formule :



$$MbO^2,(MbO^3)^2.$$

On obtient ce composé sous la forme d'une poudre brune ou violette, quand on fait fondre à l'abri de l'air un mélange de 2 parties d'acide molybdique et de 1 partie de molybdate d'ammoniaque, et qu'on traite par l'ammoniaque caustique le produit de cette opération. (M. Berlin.)

MOLYBDATES.

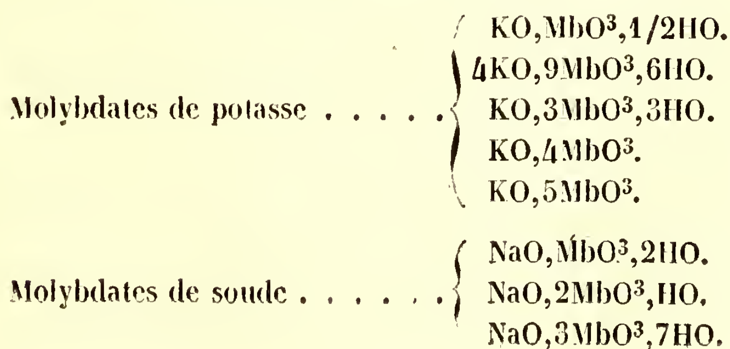
L'acide molybdique se combine avec les alcalis et forme des sels incolores et cristallisables, d'une saveur faiblement métallique. Ces sels peuvent être neutres ou acides : dans les molybdates neutres, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est celui de 3 à 1.

Les autres molybdates métalliques sont en général insolubles, et se produisent par double décomposition.

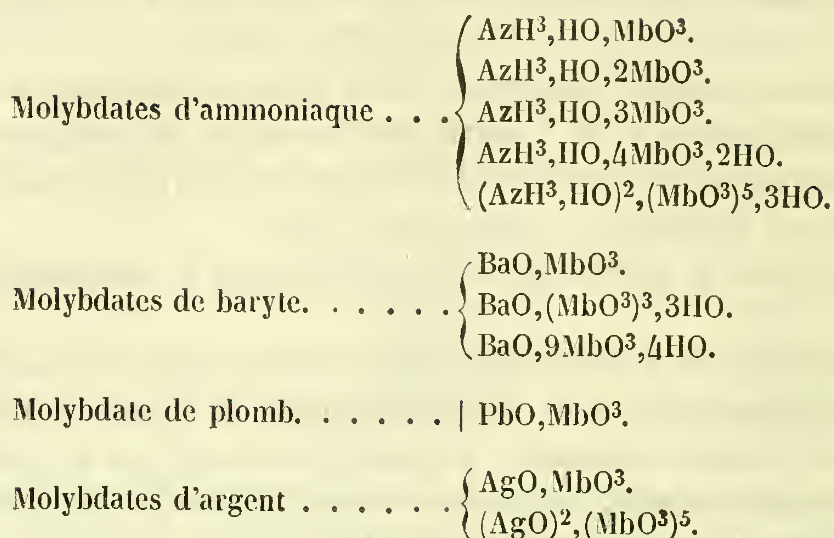
L'acide molybdique est précipité de ses dissolutions par tous les acides et redissous par un excès d'acide, excepté par l'acide azotique.

Les dissolutions des molybdates dans les acides, étendues d'eau et mises en contact avec du zinc, deviennent successivement bleues, vertes et noires, et laissent déposer, en dernier lieu, un précipité couleur de rouille.

Voici les formules des principaux molybdates qui ont été analysés :



Molybdates de potasse	$KO,MbO^3,1/2HO$.
	$4KO,9MbO^3,6HO$.
	$KO,3MbO^3,3HO$.
	$KO,4MbO^3$.
	$KO,5MbO^3$.
Molybdates de soude	$NaO,MbO^3,2HO$.
	$NaO,2MbO^3,HO$.
	$NaO,3MbO^3,7HO$.



Molybdates d'ammoniaque . . .	AzH^3,HO,MbO^3.
	$AzH^3,HO,2MbO^3$.
	$AzH^3,HO,3MbO^3$.
	$AzH^3,HO,4MbO^3,2HO$.
	$(AzH^3,HO)^2,(MbO^3)^5,3HO$.
Molybdates de baryte.	BaO,MbO^3.
	$BaO,(MbO^3)^3,3HO$.
	$BaO,9MbO^3,4HO$.
Molybdate de plomb.	PbO,MbO^3.
Molybdates d'argent	AgO,MbO^3.
	$(AgO)^2,(MbO^3)^5$.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE DEUTOXYDE DE MOLYBDÈNE.

Les sels de protoyde de molybdène sont noirs ou pourpres; ils sont plus stables que les sels de deutoxyde. Ils présentent avec les réactifs les caractères suivants:

Potasse. — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonate de potasse. — Précipité brun, à peine soluble dans un excès de réactif.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité brun, très soluble dans un excès de précipitant.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium. — Précipité brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir, ne se formant que lentement.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE MOLYBDÈNE.

Les sels de deutoxyde de molybdène sont noirs à l'état anhydre, et rouges quand ils contiennent de l'eau de cristallisation. Les sels insolubles dans l'eau se dissolvent aisément dans les alcalis, en formant des molybdates.

Potasse. — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates de potasse, de soude, bicarbonates, carbonate d'ammoniaque. — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium. — Précipité brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, soluble dans un excès

de réactif. Cette dissolution est précipitée en jaune par l'acide chlorhydrique.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun, se formant lentement.

PROTOCHLORURE DE MOLYBDÈNE. MbCl.

Quand on soumet le molybdène, chauffé au rouge, à l'action du bichlorure de molybdène en vapeurs, on obtient une masse cristalline, d'un rouge-brique, qui peut être sublimée sans décomposition, et qui est presque insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique. Ce corps est le protochlorure de molybdène anhydre; on l'obtient à l'état hydraté, en dissolvant dans l'acide chlorhydrique l'hydrate de protoxyde de molybdène ; la dissolution est d'un rouge brun foncé presque noir.

BICHLORURE DE MOLYBDÈNE. $MbCl^2$.

Le bichlorure de molybdène anhydre se présente en cristaux noirs ou d'un gris foncé, fusibles et volatils, à une température peu élevée; les vapeurs ainsi produites sont d'un rouge brun tellement foncé, qu'elles paraissent complétement opaques. Le bichlorure de molybdène attire rapidement l'humidité de l'air; il se dissout dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur. On le prépare en chauffant le molybdène métallique dans un courant de chlore.

Le deutoxyde de molybdène, maintenu à une température peu élevée en présence du chlore, produit un sublimé blanc d'oxychlorure de molybdène $MbClO^2$, et laisse un résidu d'acide molybdique.

On ne connaît pas de bromure de molybdène. Les iodures et fluorures de molybdène ont été peu étudiés. Le cyanure de molybdène n'a pas été isolé; mais on a étudié les cyanoferrures et les cyanoferrides, qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une couleur brune.

SULFURES DE MOLYBDÈNE.

On connaît trois sulfures de molybdène :



$$MbS^2 — MbS^3 — MbS^4.$$

Le trisulfure et le quadrisulfure de molybdène se comportent comme des sulfacides; leur étude ne présente que peu d'intérêt.

BISULFURE DE MOLYBDÈNE. MbS^2.

Mb	575,83	59,00
S^2	400,00	41,00
	975,83	100,00

Le bisulfure de molybdène se rencontre assez souvent dans le granite, mais toujours en petite quantité ; ce corps sert à préparer tous les composés de molybdène. Il présente l'aspect du graphite ; sa couleur est d'un gris plombé. Sa densité est 4,138. Il résiste à une température très élevée sans se fondre ni se volatiliser. L'acide sulfurique concentré et bouillant l'attaque en dégageant de l'acide sulfureux, et en produisant une dissolution bleue. L'eau régale le dissout également ; l'acide azotique l'oxyde et le transforme en acide sulfurique et en acide molybdique insoluble.

PRÉPARATION DES COMPOSÉS DE MOLYBDÈNE.

Les sels de protoxyde et de bi-oxyde de molybdène sont peu connus et sans usage.

Depuis quelque temps on trouve dans le commerce, et particulièrement en Prusse et en Bohême, du molybdate de plomb natif en petits cristaux presque purs, qui peuvent servir à la préparation des autres combinaisons du molybdène.

Pour obtenir le bimolybdate de soude $NaO,2MbO^3,7HO$, on fait un mélange intime de 5 parties de molybdate de plomb naturel avec 2 parties de carbonate de soude anhydre, et on le chauffe jusqu'à fusion complète dans un creuset de fer. La masse fondue est traitée par l'eau ; le plomb reste en partie à l'état métallique et en partie à l'état d'oxyde. On fait cristalliser la dissolution pour séparer la plus grande partie du carbonate de soude, et l'on ajoute ensuite dans la liqueur un excès d'acide acétique ; il se forme de l'acétate de soude et du bimolybdate de soude : ce dernier sel se dépose aussitôt en petits cristaux ; par l'évaporation on obtient la portion qui était restée dans la liqueur : une seconde cristallisation donne du bimolybdate de soude très pur.

VANADIUM.

ÉQUIVALENT : V = 855.84.

Historique.

Le vanadium a été découvert en 1830 par Sefström, dans un fer suédois remarquable par sa ductilité, et qui avait été fabriqué avec l'oxyde de fer magnétique du mont Taberg. On l'a trouvé ensuite dans une mine de plomb du Mexique, dans les schistes cuivreux du Mansfeld, dans quelques minerais noirs d'uranium et dans certains minerais de fer de la Saxe. Ce métal a été surtout étudié par Berzelius.

En 1848, on a rencontré au Chili un gisement abondant de vanadate de plomb mêlé de chlorure, de phosphate et d'arséniate de plomb, ou combiné avec le vanadate de cuivre. (M. Domeyko.)

Propriétés.

Le vanadium est blanc ; il ressemble à l'argent et surtout au molybdène. Il n'est pas ductile ; il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité; il est infusible aux températures les plus élevées de nos fourneaux ; il n'est pas oxydé par les hydrates alcalins en fusion.

Le vanadium se dissout facilement dans l'acide azotique ou dans l'eau régale ; cette dissolution est d'un beau bleu.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et fluorhydrique l'attaquent très difficilement.

Le vanadium n'est pas attaqué par le soufre, même quand on le maintient au rouge vif dans un courant de vapeur de soufre.

Préparation.

Les oxydes de vanadium ne sont réduits que très difficilement par le charbon à la température la plus élevée qu'on puisse obtenir dans un feu de forge ; mais l'acide vanadique est facilement décomposé par le potassium.

Pour obtenir le vanadium métallique, on introduit dans un creuset de porcelaine des fragments de potassium et d'acide vanadique préalablement fondu, à peu près à volumes égaux. On fixe solidement le couvercle du creuset au moyen d'un fil de fer, et on le chauffe sur une lampe à alcool. L'acide vanadique est décomposé avec une sorte d'explosion ; on traite la masse refroidie par l'eau qui dissout la potasse formée dans cette réaction et laisse le vanadium sous la forme d'une poudre noire prenant l'éclat métallique sous le brunissoir.

On obtient aussi le vanadium métallique en chauffant au rouge, dans un courant de gaz ammoniac sec, la combinaison que forme le perchlorure de vanadium avec ce même gaz. Le chlore se sépare entièrement à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque et laisse le vanadium sous la forme de pellicules brillantes d'un éclat argentin.

COMBINAISONS DU VANADIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le vanadium se combine en trois proportions avec l'oxygène, et forme un protoxyde qui a pour formule VO, un deutoxyde VO^2, et un acide qui a pour composition VO^3.

Ces oxydes peuvent en outre se combiner entre eux en plusieurs proportions pour produire des oxydes intermédiaires qui sont remarquables par leurs belles teintes vertes ou pourpres.

PROTOXYDE DE VANADIUM. VO.

Le protoxyde de vanadium s'obtient en réduisant l'acide vanadique par l'hydrogène à une température rouge, ou en fondant cet acide au creuset brasqué. Ce corps est indifférent; il ne se combine ni avec les acides, ni avec les bases. Il est gris noirâtre, d'un faible éclat métallique, facile à réduire en poudre; il brûle au contact de l'air quand on le porte à une température peu élevée. Le chlore le transforme en acide vanadique et en chlorure de vanadium.

DEUTOXYDE DE VANADIUM. VO^2.

V.	855,84	81,06
O^2.	200,00	18,94
	1055,84	100,00

Le deutoxyde de vanadium peut se préparer en précipitant par la potasse un sel de deutoxyde de vanadium, ou en chauffant au rouge blanc un mélange de 9 parties 1/2 de protoxyde de vanadium et 11 parties 1/2 d'acide vanadique.

Cet oxyde à l'état d'hydrate est blanc, et devient d'un gris brun par la dessiccation; il absorbe rapidement l'oxygène de l'air en se colorant d'abord en brun, puis en vert. Quand on le chauffe au rouge à l'abri de l'air, il abandonne toute l'eau qu'il contient et devient noir. L'eau qui reste en contact avec le deutoxyde de vanadium hydraté se colore peu à peu en vert, par suite de la formation d'un oxyde intermédiaire.

Le deutoxyde de vanadium se dissout dans les acides et forme des sels d'une couleur bleue. Il s'unit aussi aux bases et produit des sels auxquels on donne le nom de *vanadites*.

ACIDE VANADIQUE. VO^3.

V.	855,84	74,04
O^3.	300,00	25,96
	1155,84	100,00

L'acide vanadique s'obtient en chauffant le vanadate d'ammoniaque dans un creuset de platine ouvert ; il se forme d'abord un oxyde noir qui absorbe l'oxygène et se transforme en acide vanadique.

Cet acide est jaunâtre, rougit fortement le tournesol, entre en fusion à la température rouge, et devient incandescent au moment de sa solidification : il supporte une température blanche sans se décomposer. Il est légèrement soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune.

L'acide vanadique est réduit à l'état d'oxyde, par les acides oxalique, tartrique, l'alcool, le sucre, etc. L'hydrogène sulfuré le décompose aussi en produisant de l'oxyde de vanadium mêlé de soufre. Fondu avec le borax, il donne une masse colorée en vert.

L'acide vanadique se combine facilement avec les bases ; les vanadates alcalins sont solubles dans l'eau et cristallisables.

COMBINAISONS DE L'ACIDE VANADIQUE AVEC LES ACIDES.

Les acides sulfurique, azotique, phosphorique, arsénique, oxalique, tartrique, etc., se combinent en proportions définies avec l'acide vanadique. Ces acides doubles cristallisent avec facilité, et leur composition suit les règles ordinaires de la saturation. Ainsi le sulfate neutre d'acide vanadique a pour formule : $VO^3,3SO^3$. (Berzelius.)

Ces composés sont rouges ou jaunes, d'une saveur acide et astringente ; leurs dissolutions se décolorent quand on les chauffe ; elles deviennent bleues quand on les met en contact avec l'acide sulfhydrique, l'alcool, le sucre, et surtout le tannin. L'acide vanadique perd alors une partie de son oxygène, et passe à l'état de bi-oxyde de vanadium, qui reste en dissolution dans l'acide qui était d'abord combiné avec l'acide vanadique.

OXYDES DE VANADIUM INTERMÉDIAIRES.

Les oxydes de vanadium hydratés exposés à l'air absorbent l'oxygène

et donnent naissance à des combinaisons en proportions définies d'acide vanadique et de bi-oxyde de vanadium.

Ces composés peuvent être aussi obtenus, soit en chauffant directement le bi-oxyde de vanadium avec l'acide vanadique, soit en mêlant des dissolutions de bivanadate de potasse et d'un sel neutre de bi-oxyde de vanadium. Les composés $VO^2,(VO^3)^2$, et $VO^2,(VO^3)^4$, forment avec l'eau des dissolutions d'une belle couleur verte. Ils s'oxydent par le contact prolongé de l'air, et passent successivement au jaune verdâtre et au jaune orangé.

Il existe un vanadate plus basique que les précédents, dont la couleur est pourpre. (Berzelius.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BI-OXYDE DE VANADIUM.

Le protoxyde de vanadium ne se combine pas avec les acides; le bi-oxyde VO^2 forme avec les acides des dissolutions d'un bleu d'azur. Ces sels à l'état anhydre sont ordinairement bruns et plus rarement verts. Leur saveur rappelle celle des dissolutions de fer. La potasse et la soude produisent dans les sels de vanadium un précipité blanc grisâtre, qui brunit au contact de l'air, et qui se dissout dans un excès d'alcali. L'ammoniaque en excès y forme un précipité brun.

L'acide sulfhydrique ne les trouble pas; les sulfures solubles y font naître un précipité noir, soluble dans un excès de réactif, et la liqueur devient pourpre.

Les carbonates alcalins produisent dans les sels de vanadium un précipité blanc grisâtre; le cyanoferrure de potassium donne un précipité jaune-citron qui verdit à l'air.

L'acide tannique y forme un précipité d'un bleu noir très foncé, qui ressemble beaucoup au tannate de sesqui-oxyde de fer.

BICHLORURE DE VANADIUM. VCl^2.

Ce composé s'obtient en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le vanadium métallique ou le protoxyde de vanadium. La liqueur ainsi obtenue est bleue. Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique le bi-oxyde de vanadium produit par la calcination en vase clos du vanadate d'ammoniaque, il se forme du bichlorure de vanadium; la dissolution est brune et devient bleue quand on la soumet à l'évaporation.

Le bichlorure de vanadium n'a pas été obtenu à l'état anhydre.

PERCHLORURE DE VANADIUM. VCl^3.

Le perchlorure de vanadium anhydre est un liquide d'un jaune pâle, qui répand des fumées jaunes au contact de l'air, en formant de l'acide vanadique. Il n'est pas décomposé par l'eau; sa dissolution aqueuse dégage du chlore et se transforme en bichlorure quand on la soumet à l'action de la chaleur. Il se combine directement avec le gaz ammoniac.

On obtient le perchlorure de vanadium en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de protoxyde de vanadium et de charbon chauffé au rouge vif.

Le *bromure*, l'*iodure*, les *fluorures*, le *cyanure* de vanadium ont été peu étudiés.

SULFURES DE VANADIUM.

Le *bisulfure de vanadium* VS^2 est un corps noir, brillant, qu'on obtient en chauffant au rouge du protoxyde de vanadium dans un courant d'acide sulfhydrique. Préparé de cette manière, le bisulfure de vanadium est complétement insoluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique et dans les alcalis hydratés. Le bisulfure de vanadium s'obtient aussi en traitant un sel de vanadium par un sulfure soluble ; le précipité noir ainsi formé est insoluble dans les acides, mais il se dissout dans les alcalis hydratés et dans les sulfures alcalins, en formant des sulfosels colorés en rouge pourpre foncé.

Le *trisulfure de vanadium* VS^3 correspond à l'acide vanadique. On le prépare en traitant par l'acide sulfhydrique une dissolution neutre d'un vanadate alcalin ; on obtient ainsi une liqueur brune tenant en dissolution un sulfosel qu'on décompose ensuite par un acide ; il se forme un précipité brun foncé de trisulfure de vanadium qui peut être desséché et conservé sans altération, et qui dégage du soufre à une température élevée en passant à l'état de bisulfure.

PRÉPARATION DES COMPOSÉS DE VANADIUM.

Le vanadium a été retiré du minerai de fer de Taberg à l'état de vanadate d'ammoniaque ; ce sel peut servir à préparer les autres composés de vanadium.

Dans l'affinage des fontes provenant du traitement du minerai de Taberg, le vanadium se concentre presque entièrement dans les scories, à l'état d'acide vanadique, qu'on isole par la méthode suivante :

On calcine fortement un mélange de 1 partie de scories finement pul-

vérisées, 1 partie de nitre et 2 parties de carbonate de soude. La masse réduite en poudre est épuisée par l'eau bouillante ; la liqueur est saturée par l'acide azotique et précipitée par le chlorure de baryum ou l'acétate de plomb. On obtient ainsi du vanadate de baryte ou de plomb, mêlé de silice, d'alumine, de zircone et de phosphate de baryte ou de plomb ; ce vanadate impur est décomposé par l'acide sulfurique concentré ; le mélange se colore en rouge foncé ; on y ajoute de l'alcool qui réduit l'acide vanadique et forme du sulfate de bi-oxyde de vanadium. La dissolution de ce sel, qui est bleue, est évaporée à sec dans un creuset de platine avec une petite quantité d'acide fluorhydrique qui fait passer la silice à l'état de fluorure de silicium ; le résidu est calciné au rouge et se change ainsi en acide vanadique impur.

Pour purifier cet acide on le fond avec du nitre; la masse reprise par l'eau lui abandonne du vanadate de potasse, et laisse un résidu d'alumine et de zircone qui ne retient que très peu d'acide vanadique. La dissolution du vanadate de potasse est mise en contact avec un morceau de sel ammoniac qui se dissout peu à peu, tandis qu'il se forme un précipité blanc, pulvérulent, de vanadate d'ammoniaque, insoluble dans une dissolution saturée de sel ammoniac. L'acide phosphorique reste en dissolution à l'état de phosphate d'ammoniaque. Le vanadate d'ammoniaque est lavé d'abord avec une dissolution de sel ammoniac, puis avec de l'alcool à 86° centésimaux, qui enlève l'excès de ce sel.

On peut retirer l'acide vanadique du résidu du traitement par le nitre, en fondant ce résidu avec du soufre et du carbonate de potasse. Il se forme ainsi une combinaison soluble de sulfure de potassium et de sulfure de vanadium, d'où l'on précipite ce dernier composé par un acide.

Le vanadate d'ammoniaque calciné en vase clos donne du bi-oxyde de vanadium ; chauffé au contact de l'air, il se transforme en acide vanadique. (M. Sefstrom.)

Certains laitiers de hauts fourneaux du Staffordshire, qui donnent un métal d'une ductilité remarquable, contiennent une forte proportion d'acide vanadique ; on peut en retirer le vanadium par les méthodes indiquées plus haut. (M. Deck.)

TANTALE ou COLOMBIUM.

ÉQUIVALENT : Ta = 1331,15.

Ce métal fut découvert en 1801 par M. Hatchett, dans un minéral venant d'Amérique ; on lui donna le nom de *colombium*.

L'année suivante, M. Ekeberg retira de minéraux très rares provenant de Suède un métal qu'il crut être nouveau, et auquel il donna le nom de *tantale;* en 1809, Wollaston démontra que le tantale et le colombium étaient identiques.

Le tantale existe à l'état d'acide tantalique, et se trouve combiné avec les oxydes de fer, de manganèse, d'yttrium, d'uranium, de tungstène, dans des minéraux très rares qui portent les noms de *tantalite* (tantalate de fer et de manganèse), d'*yttrotantalite* (combinaison des acides tantalique et tungstique avec l'yttria et les oxydes de fer et d'uranium). Le tantalite a été trouvé en petites quantités en Finlande, en Bavière, et récemment aux environs de Limoges.

L'oxyde de tantale n'étant pas réductible par le charbon, pour obtenir le tantale, il faut décomposer son chlorure, à une température rouge, par le potassium ou par un courant de gaz ammoniac.

Le tantale est noir ; quand il est en poudre, il prend l'éclat métallique par le brunissoir. Il est infusible, même au feu de forge. Chauffé au contact de l'air, il brûle vivement et se transforme en acide tantalique.

Le tantale se combine avec l'oxygène en deux proportions.

Le *protoxyde de tantale* a pour formule TaO. Il s'obtient en réduisant l'acide tantalique dans un creuset brasqué ; il est d'un gris foncé; il raye le verre et n'est dissous par aucun acide.

L'*acide tantalique* a pour composition : TaO^2 (MM. H. Rose et Hermann). Il est blanc, insoluble dans l'eau, infusible et indécomposable par la chaleur. Sa densité est 6,78. Il rougit le tournesol quand il est hydraté. Il se dissout facilement dans la potasse et dans les acides fluorhydrique et chlorhydrique ; semblable à quelques acides métalliques, et principalement à l'acide stannique, l'acide sulfurique forme dans ces dissolutions un précipité qui paraît être une combinaison d'acide sulfurique et d'acide tantalique. Ces propriétés appartiennent à l'acide tantalique préparé en attaquant le tantalite par l'hydrate de potasse en fusion ; mais l'acide tantalique peut exister sous un autre état isomérique. Cette modification isomérique s'obtient en fondant le tantalite réduit en poudre fine avec 6 à 8 fois son poids de bisulfate de potasse. La masse est traitée par l'eau bouillante qui enlève différents sulfates métalliques et laisse de l'acide tantalique qu'on purifie en le faisant digérer avec du sulfhydrate d'ammoniaque ; les acides tungstique et stannique, qui sont mélangés à

l'acide tantalique, passent à l'état de sulfosels solubles ; le peroxyde de fer est transformé en sulfure qu'on enlève en faisant bouillir l'acide tantalique avec de l'acide chlorhydrique concentré. On obtient ainsi un hydrate blanc, pulvérulent, qui se dissout dans les alcalis caustiques et dans le bi-oxalate de potasse, et qui est insoluble dans les acides, excepté dans l'acide sulfurique concentré ; l'eau le précipite de cette dissolution.

La première modification de l'acide tantalique (soluble dans l'acide chlorhydrique) a été décrite par M. Wœhler qui l'a retirée de certaines variétés de pyrochlore où l'acide titanique est remplacé par de l'acide tantalique. D'après M. H. Rose, cette modification de l'acide tantalique ne serait autre chose que de l'acide niobique.

Les sels de tantale sont à peine connus.

Le *perchlorure de tantale* peut être obtenu, sous forme de prismes jaunâtres, fusibles à 221°, en exposant au rouge vif, à l'action du chlore sec, un mélange d'acide tantalique et de charbon. L'eau le décompose en acides chlorhydrique et tantalique. Le composé désigné sous le nom de *perchlorure de tantale* paraît être un oxychlorure dont la composition serait analogue à celle de l'acide chlorochromique. (M. Wœhler.)

Le *sulfure de tantale* TaS^2 est une poudre grise d'un aspect métallique, qu'on obtient en chauffant l'acide tantalique dans la vapeur de sulfure de carbone.

Les tantalates alcalins, et particulièrement celui de soude, ne sont précipités que d'une manière incomplète par l'acide chlorhydrique. L'eau bouillante les décompose en un sel acide, incolore, qui se précipite, et en un tantalate basique qui reste dissous.

Quand on plonge une lame de zinc dans une dissolution chlorhydrique d'acide tantalique hydraté, la liqueur reste incolore, et après un contact prolongé, l'acide tantalique se précipite en flocons blancs (M. Hermann). On a cru pendant longtemps qu'il se produisait dans cette réaction un oxyde de tantale intermédiaire.

L'acide tantalique fondu avec le borax ou avec le sel de phosphore donne, dans la flamme intérieure ou extérieure du chalumeau, un verre incolore, qui devient laiteux lorsqu'il est complétement saturé d'acide tantalique.

L'acide tantalique, de même que l'acide niobique, cristallise facilement en longs prismes verdâtres, inattaquables par les acides et par les alcalis, quand on le maintient à la haute température d'un four à porcelaine en présence d'un excès d'acide borique ou de sel de phosphore. (Ebelmen.)

NIOBIUM ET PÉLOPIUM.

Équivalent : Nb = 1251,35 ?

M. H. Rose a trouvé récemment, dans certains échantillons de tantalite, deux métaux nouveaux auxquels il a donné les noms de *niobium* et de *pélopium*.

Le niobium a été retiré des tantalites provenant de l'Amérique septentrionale. Il peut, comme le tantale, se combiner avec l'oxygène, pour former un acide nommé *acide niobique*.

On observe les différences suivantes entre les acides niobique et tantalique. La densité de l'acide niobique est plus faible que celle de l'acide tantalique. L'acide niobique devient jaune quand on le chauffe, et redevient blanc par le refroidissement : l'acide tantalique ne change pas de couleur quand on le soumet à l'action de la chaleur. L'acide sulfurique ne précipite pas complétement à froid l'acide tantalique d'un tantalate alcalin, tandis que l'acide niobique est précipité entièrement d'un niobate par l'acide sulfurique froid.

Les combinaisons des acides tantalique, niobique et pélopique avec la potasse, traitées d'abord par un acide, et ensuite par la teinture de noix de galle, sont décomposées, et donnent des précipités différemment colorés : avec l'acide tantalique il se forme un précipité jaune clair, avec l'acide niobique un précipité brun foncé, et avec l'acide pélopique un précipité jaune orangé.

L'acide niobique en dissolution dans l'acide chlorhydrique, traité par le zinc, produit une liqueur d'un très beau bleu.

On peut obtenir facilement le niobium métallique, en chauffant dans un courant d'ammoniaque du chlorure de niobium saturé de gaz ammoniac.

Le niobium, ainsi que le tantale, est insoluble dans l'eau régale, mais il se dissout dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique.

Les acides niobique et pélopique mêlés avec du charbon sont décomposés par le chlore à une température rouge, et convertis en chlorures. Le chlorure de pélopium est jaune et fusible à 212°. Le chlorure de niobium est blanc, infusible et beaucoup moins volatil que le chlorure de pélopium. L'eau convertit ces deux chlorures en acide chlorhydrique et en acides pélopique ou niobique.

L'hydrogène est sans action sur les acides tantalique, niobique et pélopique : ces deux derniers acides sont transformés en sulfure par l'hydrogène sulfuré.

ILMÉNIUM.

Équivalent : Il = 786,59.

D'après M. Hermann, il n'existerait pas d'acide tantalique dans l'yttro-tantalite de Sibérie : ce minéral contiendrait un acide particulier résultant de l'oxydation d'un nouveau métal, l'*ilménium*.

Ce métal, dont l'existence n'est pas encore entièrement mise hors de doute, présenterait la plus grande analogie avec le tantale, le niobium et le pélopium.

L'acide ilménique a une densité comprise entre 4,1 et 4,2, tandis que la densité de l'acide tantalique s'élève à 6,78.

L'acide ilménique prend une couleur jaune foncée quand on le calcine ; son hydrate bleuit par le contact du zinc et de l'acide chlorhydrique. L'acide ilménique hydraté n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique, et cette propriété le distingue de l'acide niobique : il donne un verre incolore quand on le fond au chalumeau avec du borax.

L'ilménate de soude, mêlé à de l'acide chlorhydrique, produit, avec le cyanoferrure de potassium ou la noix de galle, un précipité brun, beaucoup plus foncé que les précipités obtenus, dans des conditions semblables, avec le tantalate ou le niobate de soude.

L'équivalent de l'ilménium diffère des équivalents du tantale et du niobium ; il est beaucoup plus faible.

L'acide ilménique produit, avec l'acide sulfurique, une combinaison qui se détruit entièrement sous l'influence d'une grande quantité d'eau, en laissant un résidu d'acide ilménique hydraté ; cette réaction établit une différence entre l'acide ilménique et l'acide niobique.

MERCURE.

ÉQUIVALENT : Hg = 1250,00.

Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire. Il est presque aussi blanc et aussi éclatant que l'argent. Soumis à une température de 40°, il se solidifie et cristallise en octaèdres. Pendant l'expédition du capitaine Parry dans les mers du Nord, on a pu examiner les propriétés physiques du mercure solide, et l'on a reconnu que ce métal prend place à côté du plomb et de l'étain, pour la malléabilité, la ductilité et la ténacité. Les expériences de M. Thilorier ont confirmé et étendu les résultats observés par le capitaine Parry. En soumettant au froid produit par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther plusieurs kilogrammes de mercure, M. Thilorier a constaté que ce métal peut être laminé, et qu'il est facile d'en faire des médailles dont quelques unes furent même frappées au balancier. Le mercure solidifié produit, lorsqu'on le met sur la peau, la même sensation qu'un corps chaud, et la désorganise presque immédiatement.

Le mercure n'a ni odeur ni saveur sensibles; il est très dilatable : de 0° à 100°, sa dilatation est à peu près proportionnelle aux quantités de chaleur qu'il absorbe. La densité du mercure à 0° est égale à 13,596; celle du mercure solidifié est 14,391.

Le mercure peut absorber une certaine quantité d'air et d'eau dont on ne le débarrasse que par une ébullition prolongée. Ce métal bout à la température de 350° du thermomètre à air ; la densité de sa vapeur est égale à 6,976. (M. Dumas.)

Le mercure n'émet pas sensiblement de vapeurs quand il est suffisamment refroidi; ses vapeurs sont très sensibles à la température de 20 ou 25°; la présence de la vapeur d'eau facilite beaucoup son évaporation. (M. Stromeyer.)

On peut constater facilement que la vapeur de mercure n'obéit pas à la loi du mélange des gaz et des vapeurs, en suspendant une feuille d'or dans un flacon qui contient une certaine quantité de mercure. Le flacon étant abandonné dans un air tranquille, à une température peu élevée, on reconnaît, au bout de plusieurs jours, que la feuille d'or n'a blanchi que sur une longueur de quelques centimètres dans la partie voisine du mercure; le reste a conservé la couleur ordinaire de l'or. Ces observations curieuses sur la limite d'une atmosphère mercurielle à une basse température sont dues à M. Faraday.

Le mercure exerce une action lente, mais délétère, sur l'économie animale, et produit des tremblements et des salivations, que l'on remarque

souvent chez les ouvriers exposés au contact direct du mercure ou aux vapeurs mercurielles.

Lorsque le mercure est pur, il ne mouille presque aucun corps ; cette propriété peut servir à reconnaître sa pureté. Mais lorsqu'il tient en dissolution des métaux étrangers, tels que le cuivre, l'étain, le plomb, il mouille les vases de verre : on dit alors qu'il *fait la queue ;* en promenant le mercure impur sur du verre, on le voit se diviser en globules allongés qui laissent derrière eux une pellicule grise adhérente au verre.

Le mercure amalgamé à 1/4000 de plomb forme dans les tubes une surface plane ; on peut s'en servir pour graduer des instruments de verre.

Le mercure, agité avec certaines dissolutions salines, comme celles du chlorure de calcium, du chlorhydrate d'ammoniaque, du salpêtre, etc., se divise en une foule de petits globules qui ont souvent quelque peine à se réunir.

Le mercure exposé à l'air se ternit peu à peu et se recouvre d'une pellicule grisâtre qui adhère au verre et qui est formée d'oxyde de mercure intimement mêlé avec un excès de métal ; en effet, si l'on recueille cette matière et qu'on la chauffe avec précaution dans un courant d'azote, du mercure se volatilise et il reste de l'oxyde rouge de mercure. Lorsqu'on le mélange avec des corps gras, il prend une couleur grise plus ou moins foncée, s'*éteint* et se convertit en un corps noir, que quelques chimistes ont considéré comme du protoxyde de mercure, mais qui paraît être du mercure très divisé.

Lorsqu'on chauffe le mercure au contact de l'air à la température de 350°, on détermine son oxydation et il se produit du deutoxyde de mercure. Le mercure ne décompose l'eau à aucune température.

L'acide azotique attaque le mercure à froid, et forme de l'azotate de protoxyde de mercure, lorsque le mercure est en excès ; mais à chaud lorsque l'acide est en excès, il se produit toujours de l'azotate de bioxyde de mercure.

L'acide sulfurique étendu est sans action sur le mercure ; mais il le dissout à chaud, lorsqu'il est concentré ; il se dégage de l'acide sulfureux, et il se forme, suivant les proportions d'acide et de métal, du sulfate de protoxyde ou de deutoxyde de mercure.

Le mercure n'est pas sensiblement attaqué par l'acide chlorhydrique gazeux ; si l'action de l'air intervient, il se forme de l'eau et du chlorure de mercure. (M. Regnault.)

Le mercure s'allie avec un grand nombre de métaux ; ces alliages sont appelés *amalgames*.

Préparation du mercure à l'état de pureté.

On profite de la volatilité du mercure pour le distiller et le débarrasser des métaux étrangers qu'il tient souvent en dissolution.

Les métaux étrangers passent en quantité notable à la distillation, de sorte que cette opération n'est utile que pour purifier du mercure très impur ; le plus souvent on purifie le mercure sans le distiller, en l'agitant simplement avec de l'acide azotique étendu qui dissout les métaux et les oxydes qu'il peut tenir en dissolution ; on laisse agir l'acide au moins pendant vingt-quatre heures ; il se produit d'abord de l'azotate de mercure qui est décomposé par les métaux étrangers : ces métaux entrent alors en dissolution et le mercure se précipite. Le mercure peut aussi être débarrassé de l'étain avec lequel il est quelquefois mêlé, en le faisant chauffer légèrement avec de l'acide chlorhydrique du commerce, qui dissout l'étain sans attaquer le mercure.

On distille en général le mercure dans les bouteilles de fer forgé qui servent à transporter ce métal, et qui dans ce cas font l'office de cornues ; la bouteille communique avec un récipient au moyen d'un canon de fusil courbé. Dans les laboratoires, cette distillation se fait souvent dans des cornues de verre ordinaire.

La présence de certains métaux, comme le plomb, l'étain, retarde beaucoup la distillation du mercure, tandis que d'autres métaux, comme le platine, paraissent l'accélérer (M. Millon). Les métaux qui retardent la distillation du mercure sont les métaux oxydables, comme le plomb et l'étain, qui viennent former une pellicule d'oxyde à la surface des bains métalliques ; les premières bulles de vapeur qui se forment traversent difficilement cette pellicule ; une couche d'huile ou d'une matière résineuse agit de la même manière. (M. Barreswil.)

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC L'OXYGÈNE.

Le mercure se combine avec l'oxygène en deux proportions ; on connaît un protoxyde Hg^2O, et un deutoxyde HgO.

PROTOXYDE DE MERCURE. Hg^2O.

Hg^2	2500,00	96,15
O	100,00	3,85
	2600,00	100,00

Cet oxyde est très peu stable, mais il forme des sels bien définis ; lorsqu'on précipite un sel de protoxyde de mercure par la potasse, on obtient un précipité noir qui est ordinairement un mélange de mercure et de deutoxyde. En regardant ce précipité à la loupe, on y reconnaît facilement la présence du mercure métallique. (M. Guibourt.)

Le protoxyde de mercure peut être isolé en traitant à froid, par une

dissolution concentrée de potasse, du protochlorure de mercure préparé par voie humide; on doit opérer à l'abri de la lumière solaire.

On l'obtient encore en versant lentement dans une dissolution alcoolique de potasse, de l'azotate de protoxyde de mercure. (M. Duflos.)

Le protoxyde de mercure est une poudre noire, insoluble dans l'eau, qui se décompose en mercure et en deutoxyde, sous l'influence de la lumière ou d'une température de 100°. Il ne forme pas d'amalgame avec l'or ou l'argent, lorsqu'il ne contient pas de mercure libre.

DEUTOXYDE DE MERCURE. HgO.

Hg	1250,00	92,59
O	100,00	7,41
	1350,00	100,00

Le deutoxyde de mercure peut être jaune ou rouge; on s'est assuré que, sous ces deux états, il manifeste quelques propriétés différentes : ainsi l'oxyde jaune non calciné est attaqué par le chlore avec beaucoup plus de facilité que l'oxyde rouge.

L'oxyde jaune se combine à froid avec l'acide oxalique, tandis que l'oxyde rouge n'est pas attaqué par cet acide. Une dissolution alcoolique de bichlorure de mercure convertit l'oxyde jaune en oxychlorure noir, tandis qu'elle n'agit pas sur l'oxyde rouge. (M. Millon.)

L'oxyde de mercure est légèrement soluble dans l'eau ; cette dissolution verdit le sirop de violette; chauffé à une température peu élevée, cet oxyde prend une teinte brune presque noire, mais reprend sa couleur primitive par le refroidissement; vers 400° il se décompose en oxygène et en mercure.

Cet oxyde doit être considéré comme un oxydant assez énergique ; il détone quand on le chauffe avec du soufre ; il transforme le chlore en acide hypochloreux, et l'acide sulfureux en acide sulfurique.

La lumière le décompose lentement, en dégage de l'oxygène et le ramène à l'état métallique.

L'oxyde rouge de mercure a des usages en médecine; il entre dans la composition de plusieurs pommades employées surtout pour le traitement des maladies des yeux.

Préparation.

Le deutoxyde de mercure peut être préparé par différentes méthodes :

1° On l'obtient parfaitement pur en introduisant du mercure dans un matras, et en portant ce métal à une température assez élevée pour qu'il soit constamment en ébullition ; le col du matras est long et effilé, afin

que les vapeurs mercurielles se condensent sur ses parois, sans qu'il y ait perte. Le mercure absorbe l'oxygène de l'air et se transforme peu à peu en petites écailles cristallines d'un beau rouge foncé, que les anciens chimistes nommaient *précipité per se*.

2° On prépare encore l'oxyde de mercure rouge et cristallisé, en soumettant l'azotate de mercure à une calcination ménagée. L'état de ce sel exerce une grande influence sur les propriétés physiques du deutoxyde de mercure. L'azotate de mercure en poudre donne un oxyde pulvérulent jaune orangé. L'azotate en gros cristaux fournit aussi un oxyde d'un jaune orangé, mais cristallin. Pour avoir le deutoxyde rouge et cristallin, comme l'exige le commerce, il faut calciner de l'azotate de deutoxyde de mercure cristallisé en petits cristaux. (Gay-Lussac.)

3° On peut produire de l'oxyde rouge de mercure par voie humide, en décomposant par des lavages prolongés de l'acétate de deutoxyde de mercure ou de l'azotate de mercure tribasique ; ou bien en traitant par les alcalis les oxychlorures de mercure qui ont pour formules : $HgCl,4HgO$ — $HgCl,2HgO$. Ainsi préparé, l'oxyde de mercure conserve la forme cristalline des oxychlorures dont il provient. (M. Millon.)

4° L'oxyde de mercure anhydre peut être obtenu encore par voie humide, en décomposant du bichlorure de mercure par un excès de potasse, de soude ou d'eau de chaux. L'oxyde préparé par cette dernière méthode est toujours jaune et amorphe.

OXYDE AMMONIO-MERCURIQUE. $(HgO)^3,HgAzH^2$.

Hg^4	5000,00	90,90
O^3	300,00	5,50
Az	175,00	3,15
H^2	25,00	0,45
	5500,00	100,00

L'ammoniaque et l'oxyde de mercure peuvent se combiner directement et produire une véritable base double, qui forme avec tous les acides des sels bien définis. L'oxyde de mercure ammoniacal a été découvert par MM. Thenard et Fourcroy ; ses propriétés et sa composition ont été déterminées récemment par M. Millon.

L'oxyde ammonio-mercurique s'obtient en faisant agir de l'ammoniaque sur de l'oxyde de mercure ; la réaction est rapide lorsqu'on emploie de l'oxyde de mercure sous la modification jaune ; elle est, au contraire, assez lente quand on opère sur de l'oxyde rouge de mercure.

Le produit de cette réaction est un corps jaunâtre qui se décompose à

la lumière ; il décrépite quand on le triture dans un mortier, sans jamais faire entendre de détonation violente. Il se déshydrate et devient anhydre lorsqu'on le chauffe à 130° ; il prend alors une teinte brune.

L'oxyde ammonio-mercurique est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Une dissolution de potasse ne le décompose qu'à chaud et en dégage de l'ammoniaque.

Cet oxyde possède des affinités chimiques assez énergiques ; il se combine avec l'acide carbonique, l'acide sulfurique, l'acide oxalique ; il chasse l'ammoniaque de ses combinaisons salines. Cette dernière réaction peut être utilisée pour préparer les sels d'oxyde ammonio-mercurique.

L'oxyde ammonio-mercurique hydraté résulte de la combinaison de 4 équivalents d'oxyde de mercure et de 1 équivalent d'ammoniaque, ou de 3 équivalents d'oxyde de mercure, de 1 équivalent d'amidure de mercure et de 1 équivalent d'eau : $(HgO)^3,HgAzH^2,HO = (HgO)^4,AzH^3$.

A l'état hydraté, il peut être représenté par la formule suivante : $(HgO)^4,AzH^3,2HO$.

Quand on le chauffe à 120°, il se forme 1 équivalent d'eau aux dépens de l'oxygène de l'oxyde et de l'hydrogène de l'ammoniaque, et la base anhydre est alors représentée par la formule : $(HgO)^3,HgAzH^2$.

Nous donnons ici les formules des principaux composés formés par l'oxyde ammonio-mercurique :

Base anhydre. . . .	$(HgO)^3,HgAzH^2$;
Base hydratée . . .	$(HgO)^3,HgAzH^2,HO$;
Autre hydrate . . .	$(HgO)^3,HgAzH^2,3HO$;
Chlorure.	$(HgO)^2,HgCl,HgAzH^2$;
Autre chlorure . . .	$(HgCl)^3,HgAzH^2$;
Iodure	$(HgO)^2,HgI,HgAzH^2$;
Sulfate.	$(HgO)^3,HgAzH^2,SO^3$;
Carbonate.	$(HgO)^3,HgAzH^2,CO^2$;
Azotate.	$(HgO)^3,HgAzH^2,AzO^5$;
Oxalate.	$(HgO)^3,HgAzH^2,C^2O^3$.

AZOTURE DE MERCURE. Hg^3Az.

L'azoture de mercure a été découvert par M. Plantamour. On l'obtient en soumettant pendant plusieurs heures à l'influence du gaz ammoniac l'oxyde de mercure préparé par voie humide.

Lorsque cet oxyde est saturé d'ammoniaque à la température ordinaire, on le chauffe à 130° dans un bain d'huile, en le soumettant en même temps à l'action d'un rapide courant d'ammoniaque. On doit continuer le dégagement d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de vapeur d'eau.

L'azoture de mercure ainsi préparé n'est pas absolument pur ; il retient toujours une certaine quantité d'oxyde de mercure ; pour le puri-

fier, on le lave avec de l'acide azotique très étendu, qui ne dissout que l'oxyde de mercure.

L'azoture de mercure est une poudre d'un brun foncé; lorsqu'on le chauffe, il détone avec une grande violence ; il détone aussi par le choc du marteau et par le contact de l'acide sulfurique concentré ; les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique étendus le dissolvent lentement en formant des sels de mercure et des sels ammoniacaux.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES SELS DE MERCURE.

Les sels de mercure au minimum et au maximum possèdent un certain nombre de caractères communs ; ils peuvent être neutres, acides ou basiques. Les sels neutres rougissent la teinture de tournesol.

Tous les sels de mercure sont volatils ou décomposables par une chaleur modérée : les métaux facilement oxydables, tels que le fer, le zinc, le cuivre, l'étain, le plomb, précipitent le mercure de ses dissolutions le plus souvent à l'état d'amalgame.

Le zinc ne décompose pas le protochlorure et le sulfate de protoxyde de mercure, même lorsque ces sels ont été récemment précipités et sont en suspension dans l'eau.

Le protochlorure d'étain réduit avec facilité les sels de mercure.

La présence des matières organiques masque souvent les réactions des sels de mercure, mais le cuivre précipite toujours le mercure à l'état métallique. Chauffés avec de la potasse, de la soude ou de la chaux, ces sels sont décomposés, et il s'en sépare du mercure coulant, facile à distinguer de tous les autres métaux.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE MERCURE.

Le meilleur moyen d'obtenir un sel de mercure au minimum est de traiter à froid le mercure en excès par l'acide azotique.

Les sels neutres sont incolores ; ils prennent une teinte jaune en devenant basiques.

Quelques sels de protoxyde de mercure sont décomposés par l'eau ; il se forme un sel acide qui reste en dissolution, et un sel basique qui se précipite.

Ces sels produisent avec les réactifs les précipités suivants :

Potasse. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates de potasse. — Précipité jaune sale, noircissant par l'ébullition.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité gris, devenant noir par un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de mercure.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc.

Cyanoferride. — Précipité rouge brun, devenant blanc avec le temps.

Tannin. — Précipité jaune.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Zinc. — Précipité gris, qui est un amalgame de zinc.

Cuivre. — Précipité blanc qui forme sur le cuivre une tache blanche disparaissant par l'action de la chaleur.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Précipité blanc de protochlorure de mercure, insoluble dans l'eau et dans les acides, soluble dans l'eau de chlore, noircissant par l'action de l'ammoniaque. Lorsqu'on précipite l'azotate de protoxyde de mercure par l'acide chlorhydrique en excès, et qu'on porte la liqueur à l'ébullition, l'acide chlorhydrique forme de l'eau régale avec l'acide azotique mis en liberté, et le protochlorure, qui s'est d'abord précipité, se dissout en se transformant en bichlorure de mercure.

Iodure de potassium. — Précipité jaune verdâtre, noircissant par un excès de réactif et se dissolvant ensuite.

Chromate de potasse. — Précipité d'un rouge vif.

Les réactifs que l'on emploie ordinairement pour reconnaître les sels de protoxyde de mercure sont l'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

Les sels de deutoxyde de mercure sont incolores; les sels basiques sont jaunes; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse. — Précipité jaune d'oxyde de mercure anhydre, insoluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un grand excès de réactif.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc.

Phosphate de soude. — Précipité blanc.

Acide oxalique. — Précipité blanc.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc, se décomposant à l'air en bleu de Prusse et en cyanure de mercure.

Tannin. — Pas de précipité.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif; ce précipité devient blanc ou jaune sale sous l'influence d'un excès de sel de mercure.

Acide sulfhydrique. — Précipité d'abord d'un blanc sale, puis d'un jaune rougeâtre, et enfin noir si l'acide sulfhydrique est en excès.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Même réaction; le précipité est insoluble dans un excès de réactif.

Iodure de potassium. — Précipité rouge vif, soluble dans un excès d'iodure alcalin et dans un excès de sel de mercure.

Chromate de potasse. — Précipité jaune rouge.

Acide chlorhydrique et chlorures. — Pas de précipité.

Pour reconnaître si une dissolution contient à la fois des sels de protoxyde de mercure et des sels de deutoxyde, on l'étend d'eau, et l'on y verse de l'acide chlorhydrique en excès, qui forme, avec le protoxyde de mercure, du protochlorure insoluble, qu'on sépare en filtrant la dissolution. Si la liqueur claire produit un précipité rouge avec l'iodure de potassium et un précipité jaune avec la potasse ou la chaux en excès, on peut être certain que la dissolution contenait un mélange de sels de mercure au minimum et au maximum.

Les sels solubles de deutoxyde de mercure sont décomposés par l'acide sulfureux; le mercure se précipite à l'état métallique. Le bichlorure de mercure est transformé en protochlorure, qui n'est pas altéré par l'acide sulfureux. (M. Vogel.)

On dose le mercure à l'état métallique en faisant chauffer avec un excès de chaux le composé qu'on veut analyser et en condensant les vapeurs mercurielles qui se dégagent.

PROTOCHLORURE DE MERCURE (CALOMEL). Hg^2Cl.

Hg^2	2500,00	84,94
Cl	443,20	15,06
	2943,20	100,00

Le protochlorure de mercure est souvent appelé en médecine, *calomel*, *calomélas*, *mercure doux*, etc.

Il est blanc, inodore, insipide; il cristallise en prismes à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces; il est volatil, mais moins que le bichlorure.

Ce corps est insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool; il faut employer 12000 parties d'eau bouillante pour dissoudre 1 partie de proto-

chlorure de mercure. Il devient phosphorescent par le frottement. Sa densité est 9,156.

Les alcalis le colorent en noir; les chlorures alcalins, le sel ammoniac, surtout en présence des matières organiques, peuvent le transformer en mercure et en bichlorure de mercure (MM. Mialhe et Selmi). Ces réactions sont très importantes au point de vue des applications thérapeutiques du calomel. Les carbonates de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie, les sulfates alcalins, le sulfate de chaux, décomposent aussi le protochlorure de mercure.

Le protochlorure de mercure est soluble dans le sulfate d'ammoniaque, tandis que l'azotate d'ammoniaque n'en dissout que des traces. (M. Wittstein.)

Le protochlorure de mercure est décomposé par la lumière, il devient gris et se change en un mélange de mercure métallique et de bichlorure.

L'eau de chlore le dissout en le transformant en bichlorure de mercure. L'eau régale agit de la même manière.

L'acide chlorhydrique concentré le transforme par l'ébullition en mercure métallique et en bichlorure. L'acide azotique le dissout à chaud avec production de vapeurs rutilantes; il se forme un mélange de bichlorure et d'azotate de deutoxyde de mercure.

Le protochlorure de mercure se combine aisément avec le gaz ammoniac sec et donne naissance à un composé qui a pour formule : $(Hg^2Cl)^2,AzH^3$. Le protochlorure de mercure, traité par l'ammoniaque liquide, produit un précipité gris qui a pour composition : $Hg^2Cl,HgAzH^2$. (M. Kane.)

Le calomel est usité en médecine comme vermifuge et purgatif; on l'emploie aussi dans le traitement des maladies vénériennes et scrofuleuses.

Préparation.

On prépare d'une manière générale le protochlorure de mercure en ajoutant 1 équivalent de mercure à 1 équivalent de bichlorure.

On broie du sublimé corrosif avec de l'eau ou de l'alcool et du mercure, dans un mortier de bois; lorsque le mercure est *éteint*, on fait sécher le mélange à l'étuve, on l'introduit dans un matras à fond plat, et on le porte à une température modérée. Le protochlorure se volatilise et vient se condenser dans la partie froide du matras où il forme un pain que l'on enlève en cassant le vase.

Le protochlorure de mercure peut être encore préparé en chauffant un mélange de sel marin et de sulfate de protoxyde de mercure : $NaCl + Hg^2O,SO^3 = NaO,SO^3 + Hg^2Cl$.

Comme il est difficile d'obtenir du protosulfate de mercure pur, en attaquant du mercure en excès par l'acide sulfurique, on remplace le protosulfate par un mélange de mercure et de sulfate de deutoxyde.

Le protochlorure de mercure est presque toujours employé en médecine dans un grand état de division qui le rend plus actif; on lui donne alors le nom de *mercure doux à la vapeur*.

Le procédé que l'on suit depuis longtemps en Angleterre pour obtenir le protochlorure de mercure très divisé, et qui a été employé pour la première fois en France par M. Soubeiran, consiste à faire arriver les vapeurs de protochlorure de mercure dans un réservoir assez grand pour qu'elles soient condensées avant d'être en contact avec les parois du récipient. M. Soubeiran emploie comme condensateur une fontaine de grès qui communique par un tube latéral très court avec le vase distillatoire.

Comme le protochlorure de mercure contient toujours une certaine quantité de bichlorure de mercure qui est un poison très actif, il est indispensable d'enlever ce dernier corps par des lavages à l'eau bouillante; on lave ordinairement le mercure doux jusqu'à ce que l'eau ne précipite plus par l'acide sulfhydrique.

Le protochlorure de mercure étant insoluble, on peut encore le préparer par précipitation, en traitant un sel de protoxyde de mercure par l'acide chlorhydrique ou par un chlorure soluble.

COMBINAISONS FORMÉES PAR LE PROTOCHLORURE DE MERCURE.

Le protochlorure de mercure forme avec le bichlorure de soufre un composé solide, d'un blanc jaunâtre, volatil, qui peut cristalliser en prismes droits rectangulaires et qui est représenté par Hg^2Cl,SCl. L'eau le décompose immédiatement en bichlorure de mercure et en soufre. On le prépare en distillant un mélange intime de 94 parties de protochlorure de mercure et de 6 parties de fleurs de soufre. On peut aussi faire digérer le protochlorure de mercure avec un excès de chlorure de soufre et soumettre le mélange à la distillation.

On obtient une combinaison des deux protochlorures de mercure et d'étain, en distillant un mélange intime de 24 parties de protochlorure de mercure et d'un amalgame de 2 parties d'étain et 1 partie de mercure. Il se forme un sublimé blanc, cristallin, qui est représenté par $Hg^2Cl,SnCl$, et que l'eau décompose en bichlorure d'étain et en mercure métallique qui se précipite sous la forme d'une poudre brune.

(M. Capitaine.)

BICHLORURE DE MERCURE (SUBLIMÉ CORROSIF). HgCl.

Hg	1250,00	73,82
Cl	443,20	26,18
	1693,20	100,00

Ce corps est d'un blanc satiné, transparent; sa saveur est âcre et désa-

gréable; il rougit le tournesol; on doit le considérer comme un poison très violent. Il est plus volatil que le protochlorure de mercure.

100 parties d'eau à 10° dissolvent 6,57 de bichlorure de mercure; à 20°, 7,39 parties; à 50°, 11,34 parties; à 80°, 24,3 parties, et à 100°, 53,96 parties (M. Poggiale). Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau; il se dissout dans 3 parties d'alcool froid. L'éther sulfurique le dissout facilement et l'enlève même à l'eau.

Le bichlorure de mercure cristallise dans l'eau et dans l'alcool; sa forme primitive est le prisme droit rhomboïdal; les cristaux obtenus par sublimation sont des octaèdres à base rectangulaire. Dans les deux cas, ces cristaux sont anhydres.

Trituré avec du mercure, le bichlorure de mercure se change en protochlorure. Il est décomposé à la température ordinaire par le zinc, le fer, le cuivre. Il n'est pas décomposé par l'acide sulfurique, ou du moins cet acide n'agit sur lui qu'avec beaucoup de lenteur, même à chaud.

L'acide azotique, et surtout l'acide chlorhydrique, le dissolvent facilement sans lui faire subir d'altération.

Une dissolution concentrée de chlorure de calcium maintenue pendant quelque temps en ébullition avec du bi-oxyde de mercure donne naissance à du bichlorure de mercure et à un précipité d'hydrate de chaux. En présence d'une grande quantité d'eau, la chaux, en réagissant sur le sublimé corrosif, précipite au contraire de l'oxyde de mercure. (M. Hochstetter.)

Les bicarbonates forment, dans une dissolution de bichlorure de mercure, un précipité blanc d'oxychlorure de mercure qui devient bientôt d'un rouge foncé.

Les alcalis caustiques, employés en quantité insuffisante pour décomposer complétement le bichlorure de mercure, le transforment aussi en oxychlorure de mercure.

On obtient encore des oxychlorures de mercure en faisant bouillir une dissolution de sublimé corrosif avec de l'oxyde de mercure.

Les cristaux de bichlorure de mercure ne noircissent pas au soleil; mais lorsqu'on expose leur dissolution à l'influence des rayons solaires, elle devient acide et laisse déposer du protochlorure de mercure.

Les corps combustibles réduisent facilement le bichlorure de mercure sous l'influence de la lumière.

L'ammoniaque forme dans la dissolution de bichlorure de mercure un précipité blanc dont nous donnerons plus loin la composition.

Le bichlorure de mercure est complétement précipité de ses dissolutions par l'albumine; aussi ce dernier corps a-t-il été proposé comme antidote du sublimé corrosif. (Orfila.)

Le bichlorure de mercure, traité par une dissolution alcoolique d'iode, donne par l'évaporation des cristaux rouges de bi-iodure de mercure.

Préparation.

Le bichlorure de mercure peut être préparé en soumettant à la sublimation un mélange de sulfate de deutoxyde de mercure et de sel marin; comme le sulfate de mercure que l'on emploie contient toujours une certaine quantité de sel de protoxyde, qui, en présence du sel marin, formerait une quantité équivalente de protochlorure de mercure, on ajoute au mélange un peu de peroxyde de manganèse, qui transforme, par son oxygène, le sulfate de protoxyde en sulfate de deutoxyde.

On opère en général sur un mélange de 5 parties de sulfate de mercure, 5 parties de chlorure de sodium sec, et 1 partie de peroxyde de manganèse. On l'introduit dans des matras de verre à fond plat, qui sont chauffés par un bain de sable et enterrés jusqu'au col. Le bain de sable est placé sous une hotte dont le tirage est énergique. On chauffe d'abord doucement, afin de chasser l'humidité ; quand le mélange est desséché, on enlève du sable pour laisser les matras couverts seulement à moitié, et l'on augmente le feu qui doit toujours être conduit avec précaution.

La sublimation dure de huit à dix heures. Quand elle est terminée, on donne un coup de feu pour fondre le sublimé et donner de la cohérence à la masse. On laisse refroidir lentement les matras, et on les casse ensuite pour retirer le bichlorure qui s'est condensé dans leurs parties froides.

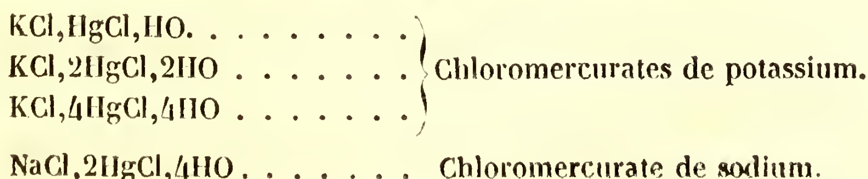
Usages.

Le sublimé corrosif est employé dans le traitement des maladies syphilitiques ; c'est un médicament dangereux, que l'on ne doit appliquer qu'avec une grande prudence.

Il sert aussi à conserver les pièces anatomiques et à préserver les bois de la piqûre des insectes.

COMBINAISONS FORMÉES PAR LE BICHLORURE DE MERCURE.

Le bichlorure de mercure se combine en plusieurs proportions avec les chlorures des métaux dont les oxydes sont des bases énergiques. Il se forme ainsi de véritables *chlorosels*, dans lesquels le bichlorure de mercure joue le rôle d'acide. Ces composés s'obtiennent en mélangeant le chlorure de mercure en proportion convenable avec différents chlorures et faisant cristalliser la dissolution des deux chlorures. Voici les formules des principaux composés de ce genre qui ont été soumis à l'analyse :



$KCl,HgCl,HO$ . . . . } Chloromercurates de potassium.
$KCl,2HgCl,2HO$ . . . . }
$KCl,4HgCl,4HO$ . . . . }

$NaCl,2HgCl,4HO$ . . . . Chloromercurate de sodium.

$AzH^3,HCl,HgCl,HO$ ..... $AzH^3,HCl,2HgCl,HO$	Chloromercurates d'ammoniaque.
$BaCl,2HgCl,4HO$	Chloromercurate de baryum.
$StCl,2HgCl,2HO$	Chloromercurate de strontium.
$CaCl,2HgCl,6HO$ .... $CaCl,5HgCl,8HO$	Chloromercurates de calcium.
$MgCl,HgCl,6HO$ .... $MgCl,3HgCl,HO$	Chloromercurates de magnésium.
$MnCl,HgCl,4HO$	Chloromercurate de manganèse.
$FeCl,HgCl,4HO$	Chloromercurate de fer.

Quand on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution de 4 parties de bichlorure de mercure, 2 parties de chlorure de potassium et 1 partie de bichlorure de cuivre, on obtient un composé vert cristallisé en prismes droits, à base rhombe, et représenté par la formule : $3(HgCl,KCl) + CuCl,HO$. (M. de Bonsdorff.)

Le bichlorure de mercure n'est pas précipité par le bichromate de potasse. Ces deux corps se combinent directement, et leur dissolution bouillante laisse déposer, par le refroidissement, des prismes droits rhomboïdaux de couleur rouge, qui ont pour formule : $KO,(CrO^3)^2,HgCl$. (M. Millon.)

Une dissolution d'acétate neutre de cuivre, mêlée de bichlorure de mercure, laisse déposer, par l'évaporation spontanée, un composé cristallisé, d'un bleu vif, presque insoluble dans l'eau froide et représenté par $(CuO)^2,C^4H^3O^3,2HgCl$. (M. Wœhler.)

Le bichlorure de mercure forme avec le sulfure, le phosphure et l'arséniure de mercure, des composés dont nous parlerons plus loin.

Lorsqu'on précipite à la température de 50° environ une dissolution alcoolique de bichlorure de mercure par une dissolution alcoolique de potasse, on obtient un précipité jaune qui contient du mercure, de l'oxygène, du carbone et de l'hydrogène ; ce composé paraît se comporter comme une base. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose avec détonation. Il n'a pas encore été analysé. (MM. Sobrero et Selmi.)

Le bichlorure de mercure se combine avec le sulfite d'ammoniaque. (Voy. *Sulfites de mercure.*)

OXYCHLORURES DE MERCURE.

Le bichlorure de mercure se combine avec l'oxyde de mercure en plusieurs proportions.

On connaît depuis longtemps un oxychlorure de mercure représenté par la formule $HgCl,3HgO$ (M. Soubeiran) ; il se prépare : 1° en décompo-

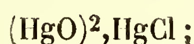
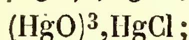
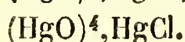
sant le bichlorure de mercure par les alcalis ou les carbonates alcalins sans en employer un excès ; 2° en faisant bouillir du bichlorure de mercure avec du deutoxyde de mercure ; 3° en traitant un excès de deutoxyde de mercure par le chlore.

Lorsqu'on fait réagir dans des proportions différentes des carbonates ou des bicarbonates sur du bichlorure de mercure, on peut obtenir les composés suivants :

1° De l'oxyde jaune de mercure ;

2° De l'oxyde rouge ;

3° Des oxychlorures ayant pour formules :


$(HgO)^2,HgCl$;

$(HgO)^3,HgCl$;

$(HgO)^4,HgCl$.

Ces oxychlorures affectent des états isomériques différents.

L'oxychlorure bibasique, $(HgO)^2,HgCl$, peut être amorphe ou cristallisé, d'un rouge vif ou d'un rouge briqueté, ou bien pourpre, violet ou noir : lorsqu'il est noir, on en retire l'oxyde de mercure sous la modification rouge ; dans les autres états, il donne de l'oxyde jaune.

L'oxychlorure tribasique, $(HgO)^3,HgCl$, peut être également amorphe ou cristallisé ; il ressemble souvent à l'or mussif ; sa couleur varie du jaune brun au brun très foncé ; par sa décomposition il produit toujours de l'oxyde jaune amorphe.

L'oxychlorure quadribasique, $(HgO)^4,HgCl$, peut être brun, amorphe, ou bien cristallin et jaune comme l'or mussif ; sous ces deux états, il donne en se décomposant de l'oxyde jaune. On l'obtient aussi en lames rhomboïdales brunes ; dans cet état il produit par sa décomposition de l'oxyde rouge de mercure. (M. Millon.)

Quand on fait digérer à froid de l'oxyde de mercure avec une petite quantité d'une dissolution de bichlorure de mercure, on obtient une poudre cristalline d'un jaune-serin, représentée par $(HgO)^6,HgCl,HO$; si l'on emploie un peu plus de bichlorure, on produit le même composé à l'état anhydre. Lorsque la dissolution de bichlorure de mercure est bouillante, on obtient des prismes jaunâtres dont la composition correspond à la formule $HgO,2HgCl$. (M. Roucher.)

PRÉCIPITÉS FORMÉS PAR L'AMMONIAQUE DANS LA DISSOLUTION DU BICHLORURE DE MERCURE.

Lorsqu'on verse du bichlorure de mercure dans un excès d'ammoniaque, il se forme un composé insoluble, connu depuis longtemps en médecine sous le nom de *précipité blanc*. La composition de ce corps est représentée par $HgCl,HgAzH^2$. (M. Kane.)

On le considère généralement comme une combinaison de chlorure de mercure HgCl, et d'amidure de mercure $HgAzH^2$, et on lui donne le nom de *chloramidure de mercure*. Pour expliquer le mode de production de ce composé, on admet que dans la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de mercure, il s'est formé un équivalent d'acide chlorhydrique aux dépens de l'hydrogène de l'ammoniaque :



$$2HgCl + AzH^3 = HCl + HgCl,HgAzH^2.$$

Le chloramidure de mercure est amorphe, à peine soluble dans l'eau froide; il est décomposé par l'eau bouillante qui lui fait prendre une teinte jaune. Exposé à une température voisine de 360°, il se décompose en produisant de l'ammoniaque, du protochlorure de mercure ammoniacal $(Hg^2Cl)^2,AzH^3$, qui se sublime, et un résidu rouge, cristallin, qui contient les éléments du protochlorure et de l'azoture de mercure : Hg^2Cl,Hg^3Az. A une température plus élevée, il se dégage de l'azote, et il se forme du protochlorure de mercure. (M. Mitscherlich.)

Le composé Hg^2Cl,Hg^3Az est insoluble dans l'eau et inaltérable par les dissolutions alcalines bouillantes.

Le chloramidure de mercure est soluble dans les acides inorganiques et dans l'azotate, le sulfate et l'acétate d'ammoniaque, lorsque ces sels sont mêlés avec de l'ammoniaque libre. Aussi n'obtient-on pas de précipité en traitant par un excès d'ammoniaque une dissolution de bichlorure de mercure préalablement mêlée avec une certaine quantité d'acide azotique, sulfurique ou acétique.

La dissolution du chloramidure de mercure dans l'acide sulfurique étendu laisse déposer des cristaux lamelleux dont la composition est représentée par $(HgO,SO^3)^2,(AzH^3,HCl),HgCl$, formule que l'on peut encore écrire de cette manière : $(HgO,SO^3)^2,(HgAzH^2,2HCl)$.

Le chloramidure de mercure dissous à l'aide de la chaleur dans l'acide azotique étendu abandonne par l'évaporation un composé cristallisé qu'on peut considérer comme une combinaison d'azotate d'ammoniaque et de bichlorure de mercure $(AzH^3,HO,AzO^5),4HCl$. L'éther enlève aisément à ce composé du bichlorure de mercure.

Quand on fait bouillir du chloramidure de mercure avec du chlorure de sodium et de l'acide chlorhydrique étendu, on obtient une combinaison cristallisée représentée par $(AzH^3,HCl),4NaCl,2HgCl$.

(M. Kosmann.)

La potasse versée, soit à froid, soit à chaud, sur le chloramidure de mercure, en dégage de l'ammoniaque, et le convertit en une poudre jaune.

La réaction de l'ammoniaque sur le bichlorure de mercure employé en excès peut produire toute une série de composés particuliers.

Lorsqu'on précipite du bichlorure de mercure par une petite quantité

d'ammoniaque, et que le précipité est lavé à l'eau bouillante, on obtient un corps jaune représenté par la formule : $(HgO)^2,HgCl,HgAzH^2$.

Ce corps n'est autre chose que le chlorure de la base ammonio-mercurique.

Lorsque le bichlorure de mercure est maintenu en très grand excès, il se forme un composé représenté par la formule $(HgCl)^3,HgAzH^2$, qui correspond à la base ammonio-mercurique $(HgO)^3,HgAzH^2$, dans laquelle les 3 équivalents d'oxygène ont été remplacés par du chlore.

L'amidure de mercure, $HgAzH^2$, s'unit, non seulement aux chlorures et au deutoxyde de mercure, mais encore à plusieurs sels mercuriels.

C'est ainsi qu'en traitant le sulfate de mercure par un excès d'ammoniaque, l'oxyde HgO est réduit, forme de l'eau avec un des 3 équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque, tandis que le mercure s'unit à l'amidogène AzH^2 pour former de l'amidure de mercure $HgAzH^2$ qui se combine avec une partie du sulfate de bi-oxyde de mercure non décomposé. (M. Millon.)

PROTOBROMURE DE MERCURE. Hg^2Br.

Ce corps présente la plus grande analogie avec le protochlorure de mercure. Il est blanc, insoluble dans l'eau, volatil au-dessous du rouge sombre ; il forme avec l'ammoniaque caustique une poudre noire, $Hg^2Br,HgAzH^2$, correspondant à celle que produit, dans les mêmes circonstances, le protochlorure de mercure. Le protobromure de mercure anhydre absorbe 2 équivalents de gaz ammoniac qu'il perd par l'action de la chaleur.

On prépare le protobromure de mercure en précipitant un sel de protoxyde de mercure par un bromure alcalin.

Le protobromure de mercure se combine directement avec le bromure de strontium et forme un composé cristallisé $StBr,2Hg^2Br$.

BIBROMURE DE MERCURE. HgBr.

Ce composé se produit en dissolvant le protobromure dans un mélange d'eau et de brôme. Il forme des aiguilles blanches, volatiles, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le bibromure se distingue facilement du bichlorure de mercure, en ce que sa dissolution n'est pas précipitée par le chromate neutre de potasse. (M. Berthemot.)

L'*oxybromure de mercure*, HgBr,3HgO, ressemble à l'oxychlorure correspondant, et se prépare par un procédé analogue.

Le bibromure de mercure absorbe directement le gaz ammoniac et se transforme ainsi en une poudre blanche, amorphe, représentée par

$(HgBr)^2,AzH^3$. Quand on traite le bibromure de mercure par un excès d'ammoniaque liquide, on obtient des composés analogues à ceux que donne le bichlorure dans les mêmes circonstances.

On connaît des combinaisons de bibromure et de sulfure, ou de phosphure de mercure, qu'on produit en précipitant une dissolution de bibromure de mercure par l'hydrogène sulfuré ou l'hydrogène phosphoré.

Le bibromure de mercure s'unit à un grand nombre de bromures métalliques et forme ainsi des composés cristallisés analogues aux chloromercurates. Ainsi, le bromomercurate de potassium a pour formule KBr,2HgBr,2HO ; le bromomercurate d'ammoniaque, AzH^3,HBr,HgBr,HO, etc.

IODURES DE MERCURE.

Il existe trois iodures de mercure : le proto-iodure de mercure, qui a pour formule Hg^2I ; le deuto-iodure, qui est représenté par HgI ; et un iodure de mercure intermédiaire, qui a pour formule Hg^2I,2HgI.

PROTO-IODURE DE MERCURE. Hg^2I.

Hg^2	2500,00	61,18
I	1586,00	38,82
	4086,00	100,00

Ce corps s'obtient en précipitant un excès d'azotate de protoxyde de mercure par l'iodure de potassium, ou en triturant avec un excès de mercure de l'iode humecté d'alcool.

Le proto-iodure de mercure est vert, insoluble dans l'eau ; quand on le chauffe rapidement, il entre en fusion, et se sublime sans éprouver d'altération : chauffé lentement, il se transforme en mercure et en deuto-iodure ; il éprouve la même décomposition sous l'influence de l'acide chlorhydrique, des iodures alcalins et alcalino-terreux. Il est légèrement soluble dans les iodures alcalins. Il absorbe le gaz ammoniac en devenant noir, et abandonne ce gaz quand il reste exposé à l'air.

Le proto-iodure de mercure, traité à chaud par l'acide azotique ou l'acide sulfurique concentré, se dissout en dégageant du bi-oxyde d'azote ou de l'acide sulfureux ; la liqueur laisse déposer des combinaisons cristallisées, représentées par HgI,HgO,AzO^5 — HgI,HgO,SO^3.

DEUTO-IODURE DE MERCURE. HgI.

Hg	1250,00	44,07
I.	1586,00	55,93
	2836,00	100,00

Ce corps se dépose sous la forme d'une poudre de couleur écarlate lorsqu'on précipite un sel de deutoxyde de mercure par l'iodure de potassium; on l'obtient encore en triturant avec une petite quantité d'alcool un mélange à équivalents égaux d'iode et de mercure.

On peut obtenir le deuto-iodure de mercure en beaux cristaux rouges, dont la forme primitive est l'octaèdre à base carrée, en saturant d'iodure de mercure une dissolution d'iodure de potassium, et laissant refroidir la liqueur lentement. Une dissolution de sel marin dissout aussi à chaud l'iodure de mercure, et le laisse cristalliser par le refroidissement. (M. Mitscherlich.)

Le deuto-iodure de mercure entre facilement en fusion, et se volatilise en donnant naissance à de beaux cristaux jaunes, dont la forme primitive est le prisme droit rhomboïdal. L'iodure sublimé change peu à peu de couleur, redevient rouge en reprenant la forme de l'iodure de mercure cristallisé par voie humide. Le deuto-iodure de mercure est donc un corps dimorphe.

L'iodure de mercure jaune redevient immédiatement rouge quand on le frotte contre un corps dur.

Il est un peu soluble dans l'eau; il se dissout dans 150 parties d'eau froide. L'alcool et les acides le dissolvent aussi à l'aide de la chaleur, et le laissent cristalliser par le refroidissement.

La dissolution alcoolique d'iodure de mercure est incolore; lorsqu'elle cristallise lentement, l'iodure qui se dépose est rouge; si la cristallisation est rapide, l'iodure se précipite sous la modification jaune. (M. Selmi.)

COMBINAISONS FORMÉES PAR LE DEUTO-IODURE DE MERCURE.

L'acide sulfhydrique décompose le deuto-iodure de mercure et forme un composé jaune qui a pour formule : $HgI,2HgS$.

Le deuto-iodure de mercure absorbe le gaz ammoniac, et se change ainsi en une poudre blanche, représentée par HgI,AzH^3. L'iodure de mercure, traité par l'ammoniaque liquide, donne une autre combinaison $(HgI)^2,AzH^3$. Quand on fait bouillir à plusieurs reprises de l'iodure de mercure avec un excès d'ammoniaque, on obtient un résidu insoluble d'un brun pourpré, qui n'est autre que l'iodure de la base ammonio-mercurique $(HgO)^2,HgI,HgAzH^2$.

Le deuto-iodure de mercure se combine avec les autres iodures, et forme des composés cristallisables. Voici les formules des principaux iodomercurates :

KI,2HgI,3HO	Iodomercurate de potassium.
NaI,3HgI,Aq.	Iodomercurates de sodium.
NaI,2HgI,Aq	
NaI,HgI,Aq.	
AzH^3,HI,2HgI,3HO	Iodomercurate d'ammoniaque.
BaI,2HgI	Iodomercurates de baryum.
BaI,HgI.	
StI,2HgI.	Iodomercurates de strontium.
StI,HgI	

(M. P. Boullay.)

Le deuto-iodure de mercure se combine aussi avec les chlorures métalliques. Il forme avec le bichlorure de mercure deux combinaisons : HgI,HgCl et HgI,2HgCl ; la première est jaune et amorphe, la seconde est incolore et cristallisée.

Quand on suspend des cristaux de protochlorure de mercure dans un flacon au fond duquel on a mis de l'iode, ces cristaux augmentent beaucoup de poids en absorbant de la vapeur d'iode, et deviennent rouges sans changer de forme ; il se produit une combinaison de bichlorure et de deuto-iodure de mercure : $Hg^2Cl + I = HgCl,HgI$. (M. Boutigny.)

Ce composé est fusible et assez fixe pour qu'on puisse le fondre et le couler en cylindres, comme la pierre infernale.

IODURE DE MERCURE INTERMÉDIAIRE. $Hg^2I,2HgI$.

Ce corps a été découvert par M. P. Boullay. Il est jaune ; on l'obtient en précipitant l'azotate de protoxyde de mercure par l'iodure de potassium ioduré. Il contient souvent une certaine quantité de bi-iodure de mercure, dont on le débarrasse par des lavages à l'alcool.

FLUORURES DE MERCURE.

Le *protofluorure de mercure*, Hg^2Fl, n'a pas encore été obtenu. Il ne se forme pas de précipité quand on ajoute de l'acide fluorhydrique à une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure ; la liqueur soumise à l'évaporation laisse dégager l'acide fluorhydrique qu'elle contient et abandonne des cristaux d'azotate de mercure non altéré.

Le *bifluorure de mercure*, HgFl, est soluble, cristallisable en prismes d'un jaune foncé, que l'eau décompose en un sel acide et en un sel ba-

sique d'une belle couleur jaune. Cette action de l'eau distingue très nettement le bifluorure de mercure du chlorure, du bromure et de l'iodure. On obtient le bifluorure de mercure en dissolvant le deutoxyde de mercure dans l'acide fluorhydrique ; ce sel est toujours hydraté.

On produit un composé blanc, ayant pour formule HgFl,2HgS, en faisant arriver de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de fluorure de mercure.

CYANURE DE MERCURE. HgCy.

Hg	1250,00	79,36
Cy.	325,00	20,64
	1575,00	100,00

Le cyanure de mercure est un corps blanc, très pesant, inodore ; il cristallise en prismes à base carrée, qui sont tantôt opaques, tantôt transparents, et qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation ; il se décompose, à une température peu élevée, en mercure et en cyanogène : c'est ainsi qu'on obtient le cyanogène dans les laboratoires.

Le cyanure de mercure est peu soluble dans l'alcool, mais il se dissout facilement dans l'eau, surtout dans l'eau bouillante ; sa dissolution est neutre.

Il a la saveur des sels de mercure, et doit être considéré comme un poison très violent.

Le mercure a une telle affinité pour le cyanogène, que l'oxyde de mercure décompose tous les cyanures, même celui de potassium ; dans cette dernière réaction, il se forme du cyanure de mercure et de la potasse.

La potasse bouillante présente la propriété curieuse de dissoudre le cyanure de mercure, sans le décomposer.

Les acides qui décomposent le cyanure de mercure, en dégageant de l'acide cyanhydrique, sont les acides chlorhydrique, iodhydrique et sulfhydrique ; l'acide azotique le dissout sans l'altérer ; l'acide sulfurique concentré et froid le transforme en une masse blanche et opaline, semblable à la colle d'amidon, qui donne du sulfate de mercure quand on la chauffe ; il se produit en même temps un dégagement d'acide carbonique et d'acide sulfureux, et il se forme du sulfate d'ammoniaque, par suite de la décomposition du cyanogène.

Une dissolution bouillante de cyanure de mercure peut dissoudre de l'oxyde de mercure et former des combinaisons cristallisables de cyanure et d'oxyde de mercure, qui ont pour formules : HgCy,HgO — HgCy,3HgO.

Préparation.

Si l'on met de l'acide cyanhydrique en contact avec de l'oxyde de mercure, les deux corps se combinent avec dégagement de chaleur, et forment de l'eau et du cyanure de mercure.

On prépare ordinairement le cyanure de mercure en faisant bouillir 2 parties de bleu de Prusse réduit en poudre fine, avec 1 partie d'oxyde rouge de mercure, et 8 parties d'eau ; on filtre la liqueur et on l'évapore jusqu'à ce qu'elle cristallise : dans cette opération, le fer s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'oxyde de mercure et cède son cyanogène au mercure. Comme la liqueur filtrée contient souvent du fer qui pourrait être entraîné avec le cyanure de mercure, on la fait digérer avec de l'oxyde de mercure qui précipite l'oxyde de fer. On filtre de nouveau la liqueur; et pour la saturer complétement d'acide cyanhydrique, on y fait passer de l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'elle commence à sentir fortement l'acide cyanhydrique; on la concentre ensuite jusqu'à ce qu'elle cristallise.

On peut préparer le cyanure de mercure en traitant de l'oxyde de mercure par de l'acide cyanhydrique faible qu'on obtient en distillant jusqu'à siccité un mélange de 15 parties de cyanoferrure de potassium, 13 parties d'acide sulfurique concentré, et 100 parties d'eau; les produits volatils sont reçus dans un récipient qui contient 90 parties d'eau. On met à part une petite quantité d'acide cyanhydrique distillé, on sature le reste par 16 parties d'oxyde de mercure, et l'on verse ensuite l'acide qui a été mis en réserve, pour détruire l'oxycyanure formé. (M. Winkler.)

Le cyanure de mercure peut encore être obtenu en faisant bouillir 2 parties de cyanoferrure de potassium avec 15 parties d'eau et 3 parties de sulfate de deutoxyde de mercure; il se forme du sulfate de potasse, du cyanure de fer, et du cyanure de mercure qui cristallise par le refroidissement de la liqueur.

COMBINAISONS FORMÉES PAR LE CYANURE DE MERCURE.

Le cyanure de mercure absorbe directement le gaz ammoniac et laisse dégager ce gaz quand on le laisse exposé à l'air.

Les cyanures alcalins et terreux forment, avec le cyanure de mercure, des combinaisons solubles et cristallisables ; les autres cyanomercurates sont insolubles dans l'eau et peuvent être obtenus par double décomposition au moyen de différents sels métalliques et des cyanomercurates solubles.

Le cyanomercurate de potassium KCy,HgCy cristallise en octaèdres anhydres, incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool. On le produit

directement en évaporant une dissolution de cyanure de potassium et de cyanure de mercure.

Les chlorures métalliques se combinent avec le cyanure de mercure; la plupart des composés ainsi formés sont solubles dans l'eau et dans l'alcool et peuvent cristalliser aisément. Voici les formules de ceux de ces composés qui ont été analysés :

COMBINAISONS DU CYANURE DE MERCURE avec le	
Chlorure de potassium.	$KCl,(HgCy)^2,HO$.
Chlorure de sodium	$NaCl,(HgCy)^2$.
Chlorhydrate d'ammoniaque	$AzH^3,HCl,(HgCy)^2$. $(AzH^3,HCl)^2,HgCy$.
Chlorure de baryum	$BaCl,(HgCy)^2,4HO$.
Chlorure de strontium	$StCl,(HgCy)^2,6HO$.
Chlorure de calcium.	$CaCl,(HgCy)^2,6HO$.
Chlorure de magnésium	$MgCl,(HgCy)^2,2HO$.
Chlorure de manganèse	$MnCl,(HgCy)^2,3HO$.
Chlorure de nickel.	$NiCl,HgCy,6HO$.
Chlorure de cobalt.	$(CbCl)^2,HgCy,4HO$.
Chlorure de zinc.	$ZnCl,(HgCy)^2,6HO$.
Chlorure de mercure.	$HgCl,HgCy$.

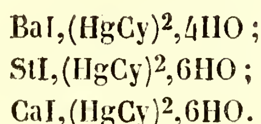
Les bromures alcalins donnent des composés qui renferment deux fois plus de cyanure de mercure. Voici les formules de ceux de ces composés qui ont été analysés :

$KBr,2HgCy,4HO$;
$NaBr,2HgCy,3HO$;
$BaBr,2HgCy,6HO$;
$StBr,2HgCy,6HO$.
$CaBr,2HgCy,5HO$.

L'iodure de potassium forme, avec le cyanure de mercure, un composé représenté par $KI,2HgCy$, qui est peu soluble dans l'eau, et se sépare sous la forme de paillettes brillantes quand on mêle des dissolutions saturées de ces deux sels.

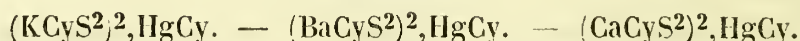
L'iodure de sodium produit, avec le cyanure de mercure, une combinaison $NaI,(HgCy)^2,4HO$ qui cristallise en prismes soyeux très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Les iodures de baryum, de strontium et de calcium, donnent les composés suivants :


$BaI,(HgCy)^2,4HO$;
$StI,(HgCy)^2,6HO$;
$CaI,(HgCy)^2,6HO$.

Lorsqu'on évapore jusqu'à cristallisation une dissolution de 2 parties de cyanure de mercure et de 1 partie de cyanoferrure de potassium, on obtient un composé qui est représenté par $K^2Cy^3Fe,3HgCy,4HO$, et dont l'apparence est la même que celle du cyanoferrure de potassium.

Le cyanure de mercure forme des composés cristallisables avec plusieurs sulfocyanures. Voici les formules de ces combinaisons :


$(KCyS^2)^2,HgCy.$ — $(BaCyS^2)^2,HgCy.$ — $(CaCyS^2)^2,HgCy.$

Une combinaison de sulfocyanure de magnésium et de cyanure de mercure a été préparée, mais non analysée.

Le cyanure de mercure se combine avec l'azotate d'argent et l'azotate de deutoxyde de mercure ; la première de ces deux combinaisons est représentée par $AgO,AzO^5,2HCy,4HO$.

On a préparé une combinaison de cyanure de mercure et d'hyposulfite de potasse cristallisée en prismes et représentée par $KO,S^2O^2,HgCy$. (M. Kessler.)

Quand on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution de 1 partie de chromate de potasse et de 3 parties de cyanure de mercure, on obtient des cristaux rouges dont la composition correspond à la formule $(KO,CrO^3)^2,(HgCy)^3$. (M. Rammelsberg.)

Voici les formules de quelques autres combinaisons formées par le cyanure de mercure :

Bichromate d'argent et cyanure de mercure. . .	$AgO,2CrO^3,2HgCy.$
Formiate d'ammoniaque et cyanure de mercure.	$AzH^3,HO,C^2HO^3,HgCy.$
Formiate de potasse et cyanure de mercure . . .	$KO,C^2HO^3,HgCy.$
Acétate de soude et cyanure de mercure.	$NaO,C^4H^3O^3,HgCy,7HO.$

SULFURES DE MERCURE.

Le soufre forme avec le mercure des composés qui correspondent aux oxydes, et qui ont pour formule : Hg^2S et HgS.

PROTOSULFURE DE MERCURE. Hg^2S.

Hg^2	2500,00	92,59
S	200,00	7,41
	2700,00	100,00

Le protosulfure de mercure, de même que le protoxyde, est très peu stable ; il se décompose avec une grande facilité, en mercure métallique et en bisulfure ; lorsqu'on l'examine à la loupe, on y reconnaît souvent des globules de mercure.

Ce corps est noir, insoluble dans l'eau ; il se décompose par la chaleur en mercure et en bisulfure. On le prépare en versant goutte à goutte de l'azotate de protoxyde de mercure dans une dissolution de sulfure de potassium, ou bien en arrosant du protochlorure de mercure avec un sul-

fure alcalin en dissolution. Il peut encore être obtenu facilement en précipitant l'acétate de protoxyde de mercure par l'acide sulfhydrique ; on doit le laver à l'eau froide et le dessécher dans le vide, sans employer la chaleur.

DEUTOSULFURE DE MERCURE. HgS.

Hg	1250,00	86,20
S	200,00	13,80
	1450,00	100,00

Ce sulfure est appelé ordinairement *cinabre* quand il est en masses cristallines, et *vermillon* quand il est en poudre très fine.

Le deutosulfure de mercure existe sous deux états isomériques différents : il peut être rouge ou noir ; dans les deux cas, il présente exactement la même composition.

Le cinabre est d'un rouge violacé quand il est en masses, et d'un rouge clair très vif quand il est réduit en poudre impalpable.

Il est insoluble dans l'eau ; il se volatilise sans entrer en fusion à une température peu élevée ; les cristaux qu'on obtient en condensant ses vapeurs sont des prismes hexaèdres.

Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se grille très facilement, s'enflamme et dégage de l'acide sulfureux et des vapeurs de mercure. Il est réduit par l'hydrogène et le charbon ; il cède son soufre à un grand nombre de métaux, tels que le fer, le cuivre, l'antimoine, l'étain, le zinc, etc. Aussi l'emploie-t-on souvent dans les laboratoires comme agent de sulfuration.

Les acides l'attaquent difficilement ; son meilleur dissolvant est l'eau régale.

Il est réduit par les alcalis et les carbonates alcalins, et dégage des vapeurs de mercure.

Plusieurs oxydes le décomposent sous l'influence de la chaleur, brûlent son soufre et régénèrent du mercure. Le deutoxyde de mercure le décompose avec une grande facilité.

On obtient une combinaison de bichlorure et de bisulfure de mercure HgCl,2HgS, sous la forme d'une poudre blanche insoluble, en précipitant incomplétement le bichlorure de mercure par l'acide sulfhydrique ou en faisant digérer du sulfure de mercure récemment précipité avec une dissolution de bichlorure de mercure.

Quand on traite du sulfure de mercure récemment précipité par une dissolution chaude et concentrée de bichlorure de cuivre, il se transforme en une poudre d'un jaune orangé dont la composition est représentée

par la formule (HgCl,2HgS).(HgCl,3CuS). Ce corps est mélangé avec un hyposulfite de mercure et de cuivre : $(Cu^2O,S^2O^2)^5,(Hg^2O,S^2O^2)^3$ qui se forme dans les mêmes circonstances. (M. Rammelsberg.)

État naturel.

Le sulfure de mercure existe à l'état natif ; c'est de ce minerai qu'on extrait le mercure.

Le sulfure de mercure ne se trouve qu'en petite quantité dans les terrains primitifs. Il se rencontre presque toujours dans les terrains secondaires, dans les schistes bitumineux, dans le calcaire compacte et dans les terrains argileux ; il est fréquemment accompagné de sulfures de fer et de cuivre.

Le sulfure de mercure naturel est tantôt d'un brun très foncé presque noir, tantôt d'un beau rouge. Il cristallise ordinairement en prismes hexaèdres. On le trouve aussi en masses amorphes.

Il peut être transparent, translucide ou opaque ; il est tendre et cassant. Sa densité est 8,098.

A Idria, le cinabre est souvent mêlé de mercure natif. La teneur moyenne des minerais est de 86 pour 100 de mercure.

Préparation.

Le sulfure noir de mercure s'obtient en faisant arriver un courant d'acide sulfhydrique en excès dans un sel de mercure au maximum.

Pour préparer le *cinabre*, on emploie le procédé suivant :

On commence par produire un corps noir qui porte le nom d'*éthiops minéral*, en chauffant à une température modérée 150 parties de soufre avec 950 parties de mercure ; il est important de chauffer avec précaution, sinon le soufre et le mercure se combineraient vivement avec une sorte d'explosion.

Il suffit de soumettre ensuite l'éthiops minéral à la sublimation pour le transformer en cinabre. Cette opération se fait ordinairement dans des vases formés de deux parties : la pièce inférieure est de terre ; la pièce supérieure, qui fait l'office de récipient, est de fonte ; elle est lutée sur la première.

On chauffe d'abord les vases sublimatoires ; lorsqu'ils sont rouges, on y introduit peu à peu l'éthiops ; on continue à chauffer, et le cinabre vient se condenser dans la partie supérieure du vase distillatoire. On obtient ainsi le cinabre sous forme de pains.

Le cinabre sublimé, broyé avec de l'eau, et réduit en poudre très fine, donne le *vermillon*.

Le vermillon qui vient de la Chine est remarquable par sa belle teinte ; ce corps ne paraît pas avoir été produit par la pulvérisation du cinabre,

mais bien par voie humide, en faisant agir le soufre sur le mercure en présence d'une dissolution alcaline.

Pour préparer le vermillon par voie humide, on prend 300 parties de mercure et 114 de soufre, on les triture d'abord à froid pendant deux ou trois heures, et l'on ajoute ensuite à la masse 75 parties de potasse et 400 parties d'eau. Le mélange doit être maintenu à une température de 50° environ. Au bout de quelques heures, le précipité, qui était noir, prend une belle couleur rouge. Aussitôt qu'il a pris la teinte convenable, on le lave à grande eau. (M. Brunner.)

La théorie de cette opération n'est pas encore bien connue ; on suppose qu'il se forme d'abord un sulfosel résultant de la combinaison du sulfure de mercure avec le sulfure de potassium, qui se décompose ensuite au contact de l'air, en hyposulfite alcalin et en sulfure de mercure très divisé.

On peut aussi admettre que le soufre forme avec la potasse un hyposulfite et un polysulfure qui, sous l'influence de la chaleur, cède au mercure une partie de son soufre pour produire directement le vermillon.

On obtient encore un vermillon de belle qualité, en chauffant ensemble 300 parties de mercure et 114 parties de soufre; il se forme ainsi du sulfure de mercure que l'on pulvérise, et que l'on fait chauffer dans une étuve à 50 ou 60° pendant plusieurs jours, avec 75 parties de potasse dissoute dans 450 parties d'eau.

On prépare un vermillon d'une belle teinte par le procédé suivant :

On sublime le cinabre ordinaire préalablement mélangé avec la centième partie de son poids de sulfure d'antimoine; on le réduit en une poudre fine qu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec une dissolution de foie de soufre. On lave le précipité avec de l'eau ordinaire , on le met en digestion avec de l'acide chlorhydrique, et on le lave une dernière fois avec de l'eau. (M. Wehrle.)

Lorsque le vermillon obtenu par la voie humide a été chauffé pendant trop longtemps avec de la potasse et du soufre, il perd sa belle couleur rouge et devient brun. Il suffit de le faire bouillir dans l'eau, pour le convertir de nouveau en un très beau vermillon.

Le vermillon est souvent mêlé par fraude à du minium, du colcothar, de la brique pilée ou du sulfure d'arsenic. On constate la présence des trois premiers corps en chauffant le mélange au rouge; le sulfure de mercure seul se volatilise. Quant au sulfure d'arsenic, on le reconnaît à l'odeur alliacée qu'il répand lorsqu'on le chauffe sur des charbons.

A Idria, on fabrique en grand le sulfure de mercure, en mêlant 85 parties de mercure avec 15 parties de soufre. On fait tourner le mélange dans de petits tonneaux de bois, pendant trois heures et demie; on obtient ainsi une masse noire que l'on sublime dans des vases de fonte. Le cinabre se condense dans des chapiteaux de terre cuite.

PHOSPHURE DE MERCURE.

Le phosphure de mercure est un corps solide, rouge, qu'on obtient en chauffant du protochlorure de mercure dans un courant d'hydrogène phosphoré ou de vapeur de phosphore. Ce composé, soumis à une distillation ménagée, laisse dégager tout le phosphore qu'il contient.

Le phosphure de mercure forme avec le bichlorure une combinaison représentée par $(HgCl)^3,Hg^3Ph,8HO$, qu'on obtient en faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une dissolution de bichlorure de mercure. Il se forme un précipité qui est d'abord brun, puis jaune. Ce corps n'est pas altéré par l'eau froide, mais l'eau bouillante le décompose en mercure métallique et en acides chlorhydrique et phosphoreux. (M. H. Rose.)

ARSÉNIURE DE MERCURE.

L'arsenic se combine directement avec le mercure en formant un composé solide, de couleur grise.

On obtient une combinaison d'arséniure et de bichlorure de mercure HgCl,HgAs, sous la forme d'un sublimé cristallin d'un jaune clair, quand on soumet à la distillation un mélange intime de 3 parties de protochlorure de mercure et de 1 partie d'arsenic. Quand on le traite par l'eau bouillante, il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'acide arsénieux et un résidu d'arséniure de mercure.

Il existe une autre combinaison d'arséniure et de chlorure de mercure, qui renferme plus d'arsenic que la précédente, et qui n'est pas décomposée par l'eau. (Berzelius.)

AZOTATES DE PROTOXYDE DE MERCURE.

L'acide azotique et le protoxyde de mercure peuvent se combiner en plusieurs proportions; on a signalé dans ces derniers temps cinq combinaisons différentes de l'acide azotique avec le protoxyde de mercure. (M. Lefort.)

AZOTATE NEUTRE. $Hg^2O,AzO^5,2HO$.

Hg^2O	2600,00	74,28
AzO^5	675,00	19,28
2HO	225,00	6,44
	3500,00	100,00

Ce sel s'obtient en dissolvant un excès de mercure dans de l'acide azotique froid ; il se dépose par le refroidissement en beaux cristaux inco-

lores qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique. Il est décomposé par l'eau froide en sous-azotate qui se précipite, et en azotate acide qui reste en dissolution. L'azotate neutre de protoxyde de mercure contient 2 équivalents d'eau de cristallisation. (M. Mitscherlich jeune.)

L'azotate de protoxyde de mercure, soumis à l'action prolongée de l'eau bouillante, donne un résidu noirâtre formé de mercure métallique et d'un sel double de protoxyde et de deutoxyde de mercure, tandis que la liqueur retient un sel de protoxyde de mercure. Plusieurs sels de mercure au minimum subissent le même genre de décomposition en présence de l'eau bouillante. (M. H. Rose.)

L'azotate de protoxyde de mercure se combine directement avec les iodures de potassium, de mercure, d'argent et forme ainsi des composés cristallisables représentés par la formule générale : $(MI)^2,Hg^2O,AzO^5$ (M. Preuss.)

AZOTATES DE MERCURE BASIQUES.

On connaît trois combinaisons basiques formées par l'acide azotique avec le protoxyde de mercure :

1° Quand on traite le mercure en excès par l'acide azotique étendu et froid, on obtient, outre l'azotate neutre de protoxyde de mercure, des cristaux incolores qui dérivent d'un prisme rhomboïdal droit et qui sont représentés par la formule : $4Hg^2O,3AzO^5,HO$.

2° Lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs heures avec du mercure en excès les eaux mères qui ont laissé déposer les sels précédents, il se forme un autre sel basique $5Hg^2O,3AzO^5,2HO$, qui paraît être le plus stable des azotates de protoxyde de mercure. Les cristaux de ce sel sont incolores et dérivent d'un prisme oblique non symétrique.

(M. Marignac.)

3° En traitant l'azotate neutre de protoxyde de mercure par un excès d'eau tiède, on obtient un azotate bibasique, de couleur jaune, qui a pour formule : $(Hg^2O)^2,AzO^5$.

AZOTATE DE PROTOXYDE DE MERCURE AMMONIACAL (MERCURE SOLUBLE DE HANNEMANN).

Lorsqu'on traite par l'ammoniaque l'azotate de protoxyde de mercure, on forme un précipité qui porte en pharmacie le nom de *mercure soluble de Hannemann*. Ce corps a été examiné par plusieurs chimistes, et principalement par M. Soubeiran.

Il résulte des observations de ce dernier chimiste, que, lorsqu'on verse goutte à goutte de l'ammoniaque dans de l'azotate de protoxyde de mercure, il se produit d'abord un précipité gris noir de sous-azotate de protoxyde de mercure; lorsque la liqueur renferme une quantité suffi-

sante d'azotate d'ammoniaque, le précipité blanchit, et il se forme un sel qui résulte de la combinaison de l'azotate d'ammoniaque avec le sous-azotate de mercure.

La composition du mercure soluble de Hannemann ne paraît pas constante ; cependant quelques chimistes considèrent ce corps comme une combinaison définie, qui aurait pour formule : $(Hg^2O)^2,AzO^5.AzH^3$.

AZOTATES DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

L'acide azotique peut se combiner avec le deutoxyde de mercure en plusieurs proportions, et former une série de sels qui a été examinée dans ces derniers temps par MM. Kane, G. Mitscherlich et Millon.

Lorsqu'on dissout du deutoxyde de mercure dans de l'acide azotique en excès, on obtient une liqueur sirupeuse qui tient en dissolution un sel ayant pour composition : $HgO,AzO^5,2HO$. (M. Millon.)

On prépare le même sel en faisant réagir l'acide azotique en excès sur le mercure.

En conservant pendant longtemps la liqueur sirupeuse précédente, elle laisse déposer des cristaux volumineux qui ont pour formule : $(HgO,AzO^5)^2,HO$.

Quand on sature de l'acide azotique par un excès d'oxyde de mercure, ou qu'on traite l'azotate sirupeux par de l'oxyde de mercure récemment précipité, on forme un sel qui a pour composition : $(HgO)^2,AzO^5,HO$.

Enfin, les trois azotates précédents sont décomposés par l'eau et donnent d'abord un azotate basique qui a pour formule : $(HgO)^3,AzO^5,HO$; par des lavages prolongés à l'eau bouillante, ce sel se transforme en oxyde rouge de mercure.

En traitant une dissolution d'azotate de mercure par l'ammoniaque, on obtient un sel blanc, insoluble, qui doit être considéré comme de l'azotate ammonio-mercurique : $(HgO)^4,AzH^3,HO,AzO^5$ (M. Soubeiran). D'après M. Kane, ce précipité serait formé d'amidure de mercure et d'azotate tribasique de mercure, et aurait pour formule : $HgAzH^2,(HgO)^3,AzO^5$; cette formule diffère de la précédente par 1 équivalent d'eau.

Les azotates de bi-oxyde de mercure, mis en contact avec le mercure, dissolvent peu à peu ce métal, même à froid, et passent à l'état de sels de protoxyde : $HgO,AzO^5 + Hg = Hg^2O,AzO^5$.

SULFATES DE MERCURE.

L'acide sulfurique concentré attaque le mercure sous l'influence de la chaleur, dégage de l'acide sulfureux, et forme, suivant la proportion de métal, un sel de protoxyde ou un sel de deutoxyde.

SULFATE DE PROTOXYDE DE MERCURE. Hg^2O,SO^3.

Hg^2O	2600,00	83,87
SO^3	500,00	16,13
	3100,00	100,00

On prépare ce sel en chauffant le mercure en excès avec l'acide sulfurique; l'acide doit être porté à une température peu élevée, pour éviter la production du sulfate de deutoxyde de mercure.

Ce sel exige pour se dissoudre 500 p. d'eau froide et 300 p. d'eau bouillante. Il cristallise en prismes blancs volumineux ; il est transformé, sous l'influence d'une petite quantité d'alcali, en un sous-sel gris qui est insoluble.

SULFATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE. HgO,SO^3.

HgO.	1350,00	72,97
SO^3	500,00	27,03
	1850,00	100,00

Ce sel se prépare en faisant bouillir 5 p. d'acide sulfurique avec 4 p. de mercure.

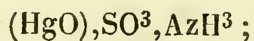
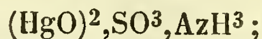
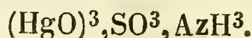
Il cristallise en aiguilles blanches qui attirent l'humidité de l'air ; il est décomposé par l'eau froide, et donne naissance à un sel jaune tribasique qui a pour formule : $(HgO)^3,SO^3$, et que l'on nommait autrefois *turbith minéral*. La liqueur contient un sel très acide qu'on peut faire cristalliser en l'évaporant.

Une dissolution d'acide sulfhydrique versée dans un excès de sulfate de mercure, y produit un précipité blanc, floconneux, formé de sulfure de mercure et d'un sulfate basique: $(HgO)^2,SO^3,HgS$. Un excès d'hydrogène sulfuré donne naissance à du sulfure noir de mercure : (HgS).

Le sulfate de mercure n'est décomposé par la chaleur qu'à la température rouge. Les acides chlorhydrique, iodhydrique, cyanhydrique, le transforment en chlorure, iodure, ou cyanure de mercure, par voie sèche et par voie humide, en mettant l'acide sulfurique en liberté. (M. Mohr.)

Le sulfate neutre de bi-oxyde de mercure, HgO,SO^3, traité par un excès d'ammoniaque caustique, produit une poudre blanche, légère (*turbith ammoniacal*), qui est formée d'un équivalent d'amidure de mercure et d'un équivalent de sulfate tribasique de mercure : $HgAzH^2,(HgO)^3,SO^3$; ce corps est le sulfate de la base ammonio-mercurique. Les alcalis caustiques ne le décomposent pas, mais le monosulfure de potassium l'attaque facilement.

Il peut se former par l'action de l'ammoniaque sur le sulfate de mercure, outre le turbith ammoniacal, trois sels cristallisables qui ont pour formules :


$$(HgO),SO^3,AzH^3;$$

$$(HgO)^2,SO^3,AzH^3;$$

$$(HgO)^3,SO^3,AzH^3.$$

Ces trois sels sont décomposés par l'eau. (M. MILLON.)

SULFITES DE MERCURE.

Le sulfite de protoxyde de fer n'a pas encore été obtenu. Lorsqu'on fait réagir l'acide sulfureux sur le deutoxyde de mercure, on obtient d'abord un mélange de sulfate de protoxyde et de sulfite de deutoxyde, qui se décompose complétement sous l'influence d'un excès de réactif, et laisse un résidu de mercure métallique.

SULFITES DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

Le deutoxyde de mercure se combine avec l'acide sulfureux en deux proportions, pour former un sel neutre et un sel basique. On les produit par double décomposition en précipitant par un sulfite alcalin une dissolution très concentrée d'azotate basique de deutoxyde de mercure. On obtient ainsi facilement le sulfite basique $(HgO)^2,SO^2$, en employant l'azotate correspondant $(HgO)^2,AzO^5$; mais lorsqu'on veut préparer le sulfite neutre HgO,SO^2, au moyen de l'azotate HgO,AzO^5, le produit qu'on obtient est très instable et se décompose spontanément en un mélange de mercure métallique et de sulfate de protoxyde, avant qu'on ait pu le laver et le recueillir.

Le sulfite de deutoxyde de mercure bibasique est une poudre blanche, pesante, insoluble dans l'eau ; il se décompose très facilement sous l'influence des acides étendus et d'une température peu élevée. Les hydracides, ainsi que les cyanures alcalins, le dissolvent sans laisser de résidu, et l'iodure de potassium le transforme en deuto-iodure de mercure d'un rouge écarlate.

Lorsque le sulfite basique de mercure présente exactement la composition $(HgO)^2,SO^2$, il se change, par une légère élévation de température, en sulfate de protoxyde, sans donner lieu à un dépôt de mercure métallique :


$$(HgO)^2,SO^2 = Hg^2O,SO^3.$$ (M. Péan de Saint-Gilles.)

COMBINAISONS DU SULFITE NEUTRE DE DEUTOXYDE DE MERCURE AVEC LES SULFITES ALCALINS.

Ces sulfites doubles se produisent toutes les fois qu'on met un sulfite alcalin en contact avec le bichlorure ou le bi-iodure de mercure. Ils sont tous solubles dans l'eau pure et se conservent sans altération à la température ordinaire. En général, leurs dissolutions ne sont précipitées que par l'acide sulfhydrique et les sulfures solubles ; les alcalis n'ont pas d'action sur elles. Lorsqu'on les porte à l'ébullition, elles se décomposent comme le sulfite simple ; mais l'addition d'un chlorure suffit pour leur donner de la stabilité.

Les sels doubles suivants ont été obtenus :

SULFITE DE MERCURE ET DE POTASSE : $(HgO,SO^2),(KO,SO^2),HO$.

Se dépose en petits cristaux aciculaires ; sa dissolution est neutre au papier de tournesol.

SULFITES DE MERCURE ET DE SOUDE.

Sulfite *A* : $(HgO,SO^2),(NaO,SO^2),HO$.

Cristallise en tables rhomboïdales, et présente les mêmes réactions que le précédent.

Sulfite *B* : $2(HgO,SO^2),(NaO,SO^2),HO$.

On l'obtient en employant un excès de bichlorure de mercure ; sa dissolution ramène fortement au bleu le papier rouge de tournesol ; l'iodure de potassium en précipite immédiatement la moitié du mercure à l'état de deuto-iodure, et la potasse, qui n'agit pas sur lui à froid, en sépare à chaud le quart du mercure à l'état de deutoxyde.

SULFITE D'AMMONIAQUE ET BICHLORURE DE MERCURE : $(AzH^3,HO,SO^2)^2,HgCl$.

Dans des conditions analogues aux précédentes, le bichlorure de mercure se combine directement avec le sulfite d'ammoniaque. Le composé cristallise en paillettes nacrées ; porté à l'ébullition dans l'eau pure, il se décompose avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de protochlorure de mercure.

CARBONATE DE PROTOXYDE DE MERCURE. Hg^2O,CO^2.

Ce composé s'obtient en versant goutte à goutte de l'azotate de protoxyde de mercure dans une dissolution de bicarbonate de potasse. Il se forme un précipité blanc jaunâtre qu'on doit laisser quelque temps en

contact avec le bicarbonate alcalin, afin de décomposer le sel basique qui aurait pu se précipiter en même temps que le carbonate.

Lorsqu'on emploie du carbonate neutre de potasse, ce sel enlève de l'acide carbonique au carbonate de mercure, en sorte qu'on obtient un précipité noirâtre qui contient du protoxyde de mercure libre.

CARBONATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

Quand on verse peu à peu de l'azotate de deutoxyde de mercure dans un grand excès de carbonate de potasse, on obtient un précipité brun foncé, représenté par $(HgO)^4,CO^2$.

Si l'on opère de la même manière avec le bicarbonate de potasse, il se forme un précipité brun clair de carbonate tribasique $(HgO)^3,CO^2$.

(M. Millon.)

PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.

Quand on précipite un sel de protoxyde de mercure par le phosphate neutre de soude, on obtient un phosphate de protoxyde de mercure sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau et dans l'acide phosphorique. Ce phosphate est décomposé par la chaleur et laisse un résidu d'acide phosphorique qui retient une très petite quantité de mercure.

PHOSPHATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

Ce phosphate s'obtient par double décomposition comme le précédent; c'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide phosphorique.

ARSÉNIATES DE PROTOXYDE DE MERCURE.

L'arséniate neutre de protoxyde de mercure $(Hg^2O)^2,HO,AsO^5$ est une poudre d'un rouge brun, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, soluble dans l'acide azotique. Il se précipite avec une teinte variable quand on traite une dissolution acide d'azotate de protoxyde de mercure par un arséniate alcalin ou par l'acide arsénique. Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une dissolution d'arséniate de mercure dans l'acide azotique, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité, on obtient par le refroidissement de la liqueur de petits cristaux mamelonnés d'un jaune clair, insolubles dans l'eau et l'acide acétique, solubles dans l'acide azotique; leur composition est représentée par $[(Hg^2O)^2,AzO^5]^2,[(Hg^2O)^2,AsO^5]^3$.

L'arséniate neutre de protoxyde de mercure, traité par un excès d'acide arsénique, se transforme en une poudre blanche, anhydre, représentée par Hg^2O,AsO^5. Cet arséniate, de même que le précédent, est inso-

luble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, et soluble dans l'acide azotique.

L'arsénite de protoxyde de mercure ressemble beaucoup à l'arséniate neutre, et s'obtient par double décomposition ou en traitant le mercure métallique par l'acide arsénieux.

L'*arséniate de deutoxyde de mercure* est un précipité jaune, soluble dans les acides.

L'*arsénite de deutoxyde de mercure* se présente sous la forme d'une poudre brune qui se dissout dans l'arsénite de potasse.

BORATES DE MERCURE.

Le borate de protoxyde de mercure n'a pas été obtenu.

Le borate de deutoxyde ne se produit ni par double décomposition, ni par l'action de l'acide borique en dissolution sur l'oxyde de mercure. On le prépare en chauffant légèrement un mélange à équivalents égaux d'acide borique cristallisé et d'oxyde de mercure; on obtient ainsi une masse fondue, d'un gris jaune, qui se décompose par l'action de l'eau bouillante en abandonnant de l'acide borique.

L'action de l'oxyde de mercure sur le borate d'ammoniaque donne un corps grisâtre qui paraît être une combinaison d'acide borique avec la base ammonio-mercurique.

CHROMATES DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

Le chromate de protoxyde de mercure est un précipité jaune orangé, insoluble dans l'eau.

L'acide chromique forme avec le deutoxyde de mercure deux sels basiques insolubles, qui ont pour formules : $(HgO)^3,CrO^3$ et $(HgO)^4,CrO^3$.

Le chromate tribasique est amorphe, insoluble, d'un rouge brun foncé. On l'obtient en versant de l'azotate de mercure dans une solution de bichromate de potasse.

Le chromate quadribasique se forme par une ébullition prolongée de l'oxyde rouge de mercure avec le bichromate de potasse.

FULMINATE DE MERCURE. (POUDRE D'HOWARD.) $(HgO)^2,Cy^2O^2$.

2HgO	2700,00	76,05
Cy^2O^2	850,00	23,95
	3550,00	100,00

Ce sel est le produit principal de l'action de l'alcool sur l'azotate acide de mercure. Il se forme également lorsqu'on décompose une dissolution de fulminate d'argent par du mercure.

Le fulminate de mercure est inodore, d'une saveur styptique et métallique ; il est sans action sur les réactifs colorés. Frotté légèrement contre un corps dur, il détone avec violence; aussi ne doit-on le toucher qu'avec des cartes ou des baguettes de bois. Humecté avec 5 parties d'eau, il détone encore par le choc du fer contre le fer, mais la partie frappée brûle seule et sans flamme.

Le fulminate de mercure est une des poudres les plus brisantes que l'on connaisse. Les armes les plus solides ne pourraient résister à son action ; elles seraient toutes brisées, ou mises hors de service au bout d'un temps très court.

Si l'on place l'une contre l'autre sur du papier, ou même l'une sur l'autre, une traînée de fulminate de mercure et une traînée de poudre à tirer, et qu'on mette le feu au fulminate, la poudre à tirer sera dispersée, et on la retrouvera presque en entier. Si l'on met au contraire le feu à la poudre à tirer, dès que l'inflammation sera parvenue au fulminate, ce corps dispersera instantanément le reste de la poudre, avant que l'inflammation ait pu l'atteindre. Ces observations démontrent que la combustion du fulminate de mercure est plus rapide que celle de la poudre. Un mélange intime de fulminate et de pulvérin brûle, au contraire, en totalité. (MM. Gay-Lussac, Aubert et Pélissier.)

Préparation.

Pour préparer le fulminate de mercure, on fait dissoudre 1 partie de mercure dans 12 parties d'acide azotique à 38 ou 40° Baumé, et l'on ajoute peu à peu à la dissolution 11 parties d'alcool à 85 ou 88° centésimaux. On entretient le mélange à l'ébullition, dont on modère la vivacité, en ajoutant de temps en temps une petite quantité d'alcool mis en réserve. Quand la dissolution commence à se troubler et à dégager d'abondantes vapeurs blanches, on cesse de chauffer, et l'on abandonne la liqueur à elle-même. Il se dépose par le refroidissement de petits cristaux d'un blanc jaunâtre qui sont ordinairement employés dans cet état pour faire les amorces fulminantes, mais qu'on peut obtenir en belles aiguilles incolores, en les dissolvant dans l'eau bouillante, et abandonnant de nouveau la dissolution à elle-même. Un kilogramme de mercure produit en fabrique 1000 à 1200 grammes de fulminate (1).

Pendant la réaction de l'azotate acide de mercure sur l'alcool, il se forme de l'acide carbonique, du bi-oxyde d'azote et de l'acide hypo-azotique, des éthers acétique, formique, azoteux, et peut-être de l'éther

(1) A Montreuil, dans la capsulerie du gouvernement, chaque opération se fait avec 300 grammes de mercure, 3180 grammes d'acide azotique à 40°, et à peu près 2 litres 1/2 d'alcool à 90° centésimaux.

azotique, de l'aldéhyde, des acides formique, acétique, oxalique, homolactique.

L'opération se fait dans des cornues de verre, et les produits volatils qui contiennent une grande quantité d'alcool échappé à la réaction, sont condensés avec soin. On peut les décomposer par de l'hydrate de chaux qui régénère de l'alcool, qu'on fait rentrer dans la fabrication du fulminate de mercure ; on peut aussi remplacer directement par ces produits une partie de l'alcool qui sert à décomposer la dissolution acide d'azotate de mercure.

Usages. — Fabrication des capsules fulminantes.

Le fulminate de mercure est employé en grande quantité pour la fabrication des amorces ou capsules fulminantes.

Pour faire ces capsules, on commence par laver avec soin le fulminate et on le broie, lorsqu'il est encore mêlé avec un grand excès d'eau ; on le passe à travers un tamis pour le séparer des corps étrangers qu'il pourrait contenir accidentellement. On le laisse ensuite égoutter, et quand il ne contient plus que 20 pour 100 d'eau environ, on le mêle avec les 4/10 de son poids de nitre ou de pulvérin, en broyant ce mélange sur une table de marbre avec une molette de bois de gaïac.

L'addition du salpêtre présente plusieurs avantages incontestables. Elle augmente la flamme de l'amorce et empêche la combustion d'être instantanée : elle atténue la violence de l'explosion du fulminate, qui briserait rapidement les cheminées des fusils : en outre la présence du nitre ou du pulvérin diminue le danger du grenage et du séchage de la poudre fulminante.

On introduit le mélange fulminant dans des capsules de cuivre, au moyen de dispositions ingénieuses qui permettent de charger à la fois un nombre considérable de capsules.

Le poids de la charge de mille capsules destinées aux fusils d'infanterie est de 40 grammes ; chaque amorce contient donc environ 40 milligrammes de mélange. Cette quantité est moitié moindre pour les amorces des fusils de chasse, qui sont beaucoup plus petites.

Les capsules des fusils de munition sont recouvertes d'une couche mince de vernis qui les préserve de l'humidité. Ce vernis est formé de 500 grammes de gomme laque par kilogramme d'alcool à 94°.

Les capsules au fulminate de mercure, généralement employées aujourd'hui, doivent être préférées, surtout pour la conservation des armes, à celles qui sont faites avec un mélange de chlorate de potasse, de soufre et de charbon. Ces dernières crassent beaucoup les armes, et corrodent le fer.

La pyroxyline mêlée à la poudre, ou mieux au chlorate de potasse, peut servir à préparer des amorces fulminantes.

ALLIAGES DE MERCURE, OU AMALGAMES.

Le mercure ne s'allie pas en général avec les métaux dont le point de fusion est très élevé, tels que le fer, le manganèse, le nickel, le cobalt, le chrôme, etc. Il se combine cependant avec le platine, quand ce dernier métal est très divisé.

Les amalgames sont liquides lorsque le mercure est en grand excès, et solides lorsque le métal allié prédomine. Ils peuvent cristalliser, et forment des combinaisons à proportions constantes.

Tous les amalgames sont décomposés par la chaleur ; quand on les chauffe, le mercure se volatilise.

Le mercure s'allie facilement avec le potassium et le sodium, et donne des amalgames qui décomposent l'eau. (Voy. *Alliages de potassium et de sodium.*)

AMALGAMES D'ÉTAIN.

L'amalgame qui est formé de 1 partie d'étain et de 10 parties de mercure est liquide, mais moins coulant que le mercure. Celui qui contient 1 partie d'étain et 3 parties de mercure, est mou et cristallise facilement; l'amalgame formé de parties égales de mercure et d'étain est solide. On observe en général une contraction dans la combinaison de l'étain avec le mercure, excepté dans l'amalgame qui est formé de 1 partie d'étain et de 2 parties de mercure.

Les amalgames d'étain sont brillants et ne s'altèrent pas à l'air; ils servent à passer les glaces au *tain.*

Pour faire cette opération, on étend une feuille d'étain sur une table horizontale; on verse du mercure sur toute l'étendue de cette feuille, de manière à former une couche de 1 centimètre d'épaisseur. On glisse alors une glace de manière à couper cette couche en deux, ce qui empêche l'interposition des bulles d'air; on charge la glace de poids, l'excès de mercure s'écoule, et au bout de quelques jours la surface du verre s'est recouverte d'une pellicule adhérente d'un amalgame qui contient environ 4 parties d'étain et 1 partie de mercure.

AMALGAMES DE BISMUTH.

Le bismuth s'amalgame très facilement. Quand le mercure est en excès, l'amalgame est liquide et peut dissoudre beaucoup de plomb sans se solidifier; aussi introduit-on souvent par fraude du plomb et du bismuth dans le mercure ; mais alors le mercure *fait toujours la queue.*

L'amalgame formé de 1 partie de bismuth et de 4 parties de mercure, présente la propriété curieuse d'adhérer fortement aux corps avec les-

quels on le met en contact. Lorsqu'on verse cet amalgame dans un ballon bien sec et un peu chaud, et qu'on le promène sur toute la surface du vase, on produit un étamage qui est souvent très beau.

AMALGAME POUR L'INJECTION DES PIÈCES ANATOMIQUES.

L'amalgame obtenu en chauffant un mélange de 497 parties de bismuth, 310 parties de plomb, 177 parties d'étain, et 100 parties de mercure, est solide à la température ordinaire et d'un blanc d'argent; il fond à 77°,5, et se congèle à 60°. Il est très propre à l'injection des pièces d'anatomie. (M. Gobel.)

RECHERCHE DU MERCURE OU DE SES COMPOSÉS DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

Dans les cas d'empoisonnement par les composés mercuriels, le chimiste expert a pour mission de rechercher le corps du délit, soit dans les matières des vomissements ou des évacuations alvines, soit dans les organes ou les débris du cadavre, avant ou après l'inhumation. Si les recherches portent sur les matières provenant du tube digestif, et que le corps toxique puisse être saisi en nature ou séparé par de simples lavages ou par des dissolutions, l'eau, l'alcool, l'éther sont les seuls dissolvants à employer; en soumettant ces dissolutions à l'action des réactifs, on observe souvent alors des réactions propres à signaler un composé mercuriel.

Mais s'il faut séparer le mercure des matières avec lesquelles il est entré en combinaison, s'il faut retrouver la portion toujours extrêmement faible du poison qui a été entraînée par l'absorption, et portée, pendant la vie, dans les différents organes de l'économie, l'analyse chimique devient plus délicate, et l'on ne peut y donner trop de soin et d'attention.

La calcination des matières suspectes seules ou mêlées avec de l'acide sulfurique dans un appareil distillatoire, ne donne pas un résultat satisfaisant, parce que la présence du mercure distillé se trouve masquée par des matières pyrogénées.

Le procédé suivant permet de reconnaître de petites quantités de sels de mercure dans une liqueur. On prend un fil d'or assez gros, autour duquel on roule en spirale une bande mince d'étain laminé; on plonge cet élément de pile dans le liquide à essayer, après l'avoir rendu acide au moyen de l'acide chlorhydrique. Au bout de quelques heures, le mercure se précipite sur l'or et le blanchit. (M. Smithson.)

Cette méthode pourrait induire en erreur, si l'on n'examinait pas avec soin la tache qui s'est produite sur l'or, parce qu'il se dissout un peu d'étain qui se précipite à la longue sur l'or et le blanchit; pour recon-

naître si la tache est due au mercure, il faut traiter le fil d'or par l'acide chlorhydrique ; si la tache est produite par l'étain, ce métal entre immédiatement en dissolution; lorsqu'elle est due au mercure, elle persiste. (Orfila.)

La méthode précédente n'est pas applicable à tous les cas ; lorsque le composé mercuriel n'existe qu'en petite quantité, la présence d'une matière animale s'oppose à sa réduction.

Il faut avoir recours alors au procédé suivant. On liquéfie les matières animales à une basse température, au moyen de l'acide sulfurique à 66°. On ajoute au liquide noirâtre qui s'est produit de l'hypochlorite de chaux à l'état pulvérulent, et, au besoin, de l'eau distillée et même de l'acide sulfurique, afin de faciliter le dégagement du chlore. Quand la liqueur est devenue transparente et à peu près incolore, on la filtre, on lave le résidu solide avec de l'alcool pour entraîner jusqu'aux dernières traces de deutochlorure de mercure formé, et l'on essaie le liquide, préalablement concentré, dans un appareil spécial représenté (pl. XXV, fig. 12).

A est une fiole ou un petit ballon qui sert de réservoir au liquide ; B, un petit entonnoir dont l'extrémité, recourbée à angle droit, se termine par un orifice presque capillaire C. On renverse dans l'entonnoir le col du petit ballon, dont l'orifice se trouve ainsi d'abord immergé dans le liquide. Mais l'écoulement s'opérant goutte à goutte au point C, cet orifice est bientôt à découvert ; une bulle d'air rentre dans le ballon, et en fait sortir une certaine quantité de liquide. Le même phénomène se reproduisant d'instant en instant, on conçoit que tout le liquide doive s'écouler lentement et régulièrement par le bec de l'entonnoir. On le recueille dans une capsule D. En plaçant le ballon A de manière à élever plus ou moins le niveau du liquide dans l'entonnoir B, on peut régler la vitesse de l'écoulement, de manière à l'accélérer ou à le ralentir presque à volonté.

Dans la partie évasée de l'entonnoir, on plonge le pôle positif d'une pile de Bunsen à un seul couple, et l'on introduit le pôle négatif de la pile dans l'orifice presque capillaire de l'entonnoir. L'un et l'autre de ces éléments conducteurs ou pôles est constitué par un fil d'or pur. Les fils sont rapprochés presque jusqu'au contact au moment où la pile est mise en activité ; un dégagement de gaz s'opère, et le mercure de la dissolution se dépose sur le fil d'or négatif, ou sur celui qui se trouve en contact avec le liquide dans le bec de l'entonnoir. L'opération étant terminée, on lave le fil d'or négatif, soit avec de l'alcool, soit avec de l'éther bouillant, pour le débarrasser de toute matière charbonneuse ; on le dessèche complétement, et on l'introduit dans un petit tube de verre. A l'aide du chalumeau, on volatilise le mercure, et on le rassemble dans un petit renflement du tube de verre sous forme de gouttelettes métal-

liques. A ce caractère essentiel, on ne peut méconnaître l'élément toxique qui fait l'objet des recherches du chimiste. (MM. Flandin et Danger.)

Les composés mercuriels se trouvent spécialement dans le foie, dans la rate et dans les reins. Dans quelques cas, il peut être utile de s'assurer dans quel état le mercure existait dans le tube digestif; car les recherches des physiologistes, et en particulier celles de M. Mialhe, ont démontré que le protochlorure de mercure, qui n'est pas vénéneux, peut, au contact des chlorures alcalins contenus dans l'économie animale, passer à l'état de deutochlorure (sublimé corrosif), corps éminemment toxique. On doit tâcher alors d'isoler le composé mercuriel et de le soumettre aux réactions qui caractérisent les sels de mercure au minimum et au maximum.

MÉTALLURGIE DU MERCURE.

Les minerais de mercure se réduisent à deux, qui sont le mercure natif et le mercure sulfuré. On les trouve surtout dans les grès, les schistes argilo-bitumineux, les calcaires compactes superposés au terrain houiller appartenant principalement au terrain jurassique.

La métallurgie du mercure est très simple : elle consiste à réduire le minerai de mercure par le fer ou par la chaux ; ou bien à soumettre le sulfure de mercure à un grillage, qui transforme le soufre en acide sulfureux, et qui isole le mercure.

Dans l'une et l'autre de ces deux méthodes, le minerai de mercure est chauffé dans des fourneaux qui communiquent avec des appareils de forme variable, où les vapeurs de mercure viennent se condenser.

Les mines d'Almaden en Espagne, d'Idria en Carniole, sont les plus importantes; la Hongrie, la Transylvanie, le duché des Deux-Ponts, possèdent aussi des mines de mercure ; on exploite également le mercure en Chine, au Japon et au Pérou.

EXTRACTION DU MERCURE PAR LA CHAUX.

Dans le duché des Deux-Ponts, on réduit le sulfure de mercure en le chauffant avec de la chaux qui forme du sulfure de calcium, du sulfate de chaux et du mercure qui devient libre.

On commence par trier la mine, on la broie, on la mêle avec de la chaux éteinte, et l'on introduit le mélange dans des cornues de fonte qui sont au nombre de 30 à 50 dans chaque fourneau.

On place les cornues sur deux rangs en hauteur, dans un fourneau de galère. Le col de chaque cornue communique avec un récipient de terre rempli d'eau jusqu'au tiers et dans lequel le mercure vient se condenser;

les jointures sont lutées avec de la terre ; on chauffe d'abord avec précaution, et ensuite jusqu'au rouge ; chaque opération dure dix heures.

Il se forme pendant la distillation une poussière noire qui est entraînée dans les récipients ; c'est un mélange de sulfure de mercure et de mercure divisé, que l'on distille une seconde fois avec de la chaux, et qui donne du mercure coulant.

EXTRACTION DU MERCURE A ALMADEN.

Les mines d'Almaden étaient connues dès la plus haute antiquité ; les Grecs et les Romains en tiraient des quantités considérables de mercure et de cinabre. Le sulfure de mercure qui constitue le minerai d'Almaden est réduit par le grillage.

L'appareil que l'on emploie à Almaden (pl. XXXVIII, fig. 3) se compose d'un fourneau prismatique ayant deux grilles de briques placées à une certaine distance l'une au-dessus de l'autre et occupant toute la section du fourneau ; la grille inférieure sert de foyer ; c'est sur la grille supérieure que l'on charge le minerai de mercure. A la partie supérieure et latérale du fourneau, on a pratiqué des ouvertures communiquant avec des files d'allonges de terre cuite qui s'emboîtent les unes dans les autres ; ces allonges, connues sous le nom d'*aludels*, sont destinées à condenser les vapeurs de mercure. Les aludels viennent se rendre dans deux chambres de condensation, munies d'une fenêtre par laquelle on pénètre dans la chambre pour récolter les produits qui s'y sont déposés ; pendant la fournée, les fenêtres sont lutées avec soin.

On met d'abord dans le fourneau de gros fragments de grès imprégné de cinabre ; au-dessus on place le minerai riche ; le chargement se termine avec des briques façonnées avec un mélange de menu minerai, de suie des aludels et des chambres de condensation, et d'un peu d'argile qui leur donne de la consistance.

Le fourneau est chauffé avec des broussailles qui produisent une flamme abondante. L'opération dure quinze heures.

On laisse refroidir l'appareil pendant trois jours, et après ce temps, on délute les aludels.

Cette méthode, qui donne de bons résultats, a cependant l'inconvénient d'être intermittente.

EXTRACTION DU MERCURE A IDRIA.

A Idria, le minerai de mercure est décomposé par le grillage, comme à Almaden ; mais les appareils de condensation sont mieux disposés que dans la méthode espagnole (pl. XXXVIII, fig. 4).

On emploie un fourneau à réverbère à sept soles superposées au-dessus

du foyer dans lequel on brûle du bois ; la flamme, après avoir léché successivement la surface des sept soles, se rend dans une série de chambres de condensation.

Les gros blocs de minerais sont placés sur les deux premières soles en ménageant des passages pour la flamme ; les plus gros morceaux sont à la partie inférieure, et les plus petits se trouvent en haut.

La troisième et la quatrième sole sont destinées aux minerais menus que l'on place dans des écuelles de terre.

Les trois soles supérieures sont entièrement chargées d'écuelles contenant du schlich (minerai broyé et lavé).

Si le minerai menu n'était pas placé dans des écuelles, il obstruerait les ouvertures ménagées pour la flamme et retarderait le grillage.

La chaleur doit être portée jusqu'au rouge-cerise ; l'opération dure dix à douze heures.

Tous les produits de la combustion et les vapeurs de mercure passent dans des chambres de condensation communiquant entre elles par des ouvertures placées alternativement à la partie supérieure et à la partie inférieure, pour que le chemin parcouru par les vapeurs soit aussi long que possible.

On fait même arriver un courant d'eau dans les dernières chambres, afin de faciliter la condensation du mercure.

Voici la description détaillée de l'appareil employé à Idria, qui se compose de deux fourneaux adossés l'un à l'autre :

A, entrée de la chauffe. B, chauffe. C, cendrier. D, voûtes sur lesquelles sont placés les minerais. E, conduits de briques dans lesquels passent les vapeurs de mercure et les produits de la combustion du bois. FF, chambre de condensation. GG, bassins de réception dans lesquels vient se rendre le mercure condensé, pour s'écouler ensuite, par une rigole HH, dans une chambre commune. II, ouvertures supérieures des chambres qui sont fermées pendant l'opération par des bouchons lutés. On les ouvre ensuite pour faciliter le refroidissement de l'appareil, et pour recueillir la suie mêlée de mercure qui est déposée sur les parois des chambres.

ARGENT.

Équivalent : Ag = 1349,01.

L'argent est, de tous les métaux, le plus blanc, et celui qui peut prendre le plus beau poli. Lorsqu'il a été précipité d'une dissolution par un autre métal, il se présente sous la forme d'une éponge blanche composée de grains cristallins qui s'agrégent par la pression et le martelage. Lorsqu'on le fond et qu'on le laisse refroidir lentement, il cristallise en octaèdres volumineux ou en cubes.

L'argent n'a ni odeur ni saveur. Il est un peu plus dur que l'or et plus mou que le cuivre ; en l'alliant avec une petite quantité de cuivre, on lui donne de la dureté ; après l'or, c'est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux.

Il occupe le quatrième rang parmi les métaux pour la ténacité : un fil de 2 millimètres de diamètre exige un poids de 85 kilogrammes pour se rompre. Il est un peu moins lourd que le plomb. Sa densité est représentée par 10,4743 : cette densité augmente par l'écrouissage, et peut s'élever à 10,542.

L'argent entre en fusion à 22° du pyromètre de Wedgwood ; cette température correspond à peu près à 1000° centigrades; il est peu volatil; sa volatilité augmente considérablement en présence d'un courant de gaz ; l'argent se vaporise rapidement sous l'influence de la chaleur produite à l'aide d'une forte lentille ou d'un chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.

Dans les ateliers d'affinage des métaux précieux où l'on fond chaque jour de grandes masses d'argent, on évite les pertes considérables qui résulteraient de la volatilisation et de l'entraînement mécanique de ce métal, en faisant communiquer les fourneaux de fusion avec des conduits de maçonnerie de 25 à 30 mètres de long, qui débouchent, avant de s'engager dans la cheminée de l'usine, dans de grandes chambres d'où l'on retire de temps en temps des poussières argentifères.

Lorsqu'on fond de l'argent dans un creuset de terre, on remarque souvent des globules métalliques adhérents au couvercle, qui proviennent de la volatilisation de l'argent.

L'argent ne s'oxyde ni dans l'air sec, ni dans l'air humide ; il ne se ternit à l'air que sous l'influence des vapeurs sulfureuses.

L'argent en éponge devient incandescent lorsqu'on le chauffe à 130° dans un courant d'hydrogène.

L'argent pur, maintenu en fusion pendant quelque temps, a la propriété de dissoudre une certaine quantité d'oxygène et de l'abandonner en se solidifiant. (M. Lucas.)

La quantité d'oxygène absorbé peut être de vingt-deux fois le volume de l'argent; la présence d'une petite quantité de cuivre fait perdre à l'argent la propriété d'absorber l'oxygène. L'argent ne dissout pas de traces d'azote.

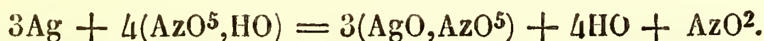
La manière la plus simple de constater la solubilité de l'oxygène dans l'argent fondu consiste à maintenir pendant quelque temps l'argent fondu sous une couche de salpêtre qui, en se décomposant à la chaleur rouge, oxyde le cuivre, et dégage de l'oxygène qui entre en dissolution dans l'argent. En retirant le creuset quand il est encore rouge, et en le portant sous une cloche remplie d'eau, on voit l'oxygène se dégager subitement. Au moment de l'immersion du creuset incandescent dans l'eau, il se produit quelquefois une détonation accompagnée d'une projection de métal; ce qui rend l'expérience dangereuse. (GAY-LUSSAC.)

Lorsqu'on laisse refroidir à l'air l'argent qui a absorbé de l'oxygène, le gaz, au moment de la solidification du métal, détermine souvent une projection d'argent qui se solidifie aussitôt en formant une sorte de végétation métallique : on dit alors que l'argent *roche*.

Si l'on verse dans de l'argent fondu, et tenant en dissolution de l'oxygène, environ son poids d'or pur également fondu, les deux métaux se combinent et l'oxygène se dégage en produisant une sorte d'ébullition dans la masse fondue. (M. Levol.)

La dissolution de l'oxygène dans l'argent ne saurait être considérée comme le résultat d'une combinaison; il faudrait admettre, en effet, qu'une telle combinaison ne peut exister qu'au rouge, ce qui serait sans exemple en chimie; et de plus l'oxygène et l'argent s'y trouveraient unis dans des rapports bien différents de ceux qu'on observe dans les composés définis; car le calcul indique, dans l'argent fondu et saturé d'oxygène, à peine quelques millièmes en poids de ce gaz.

L'argent n'est attaqué que par un petit nombre d'acides. Son meilleur dissolvant est l'acide azotique qui produit ainsi de l'azotate d'argent et du deutoxyde d'azote pur :



$$3Ag + 4(AzO^5,HO) = 3(AgO,AzO^5) + 4HO + AzO^2.$$

L'acide sulfurique étendu n'attaque pas l'argent; mais l'acide concentré le dissout à l'aide de la chaleur en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide phosphorique ne l'attaque que par voie sèche.

L'acide chlorhydrique chaud et concentré attaque sensiblement l'argent, surtout s'il est en contact avec du platine, et forme un sous-chlorure d'argent; il se dégage en même temps de l'hydrogène. L'eau régale le change rapidement en chlorure.

L'argent décompose l'acide chlorhydrique gazeux à la température rouge en formant du chlorure d'argent et mettant l'hydrogène en liberté;

l'action s'arrête lorsque le métal s'est recouvert d'une couche de chlorure d'argent fondu. Mais l'argent est complétement attaqué par l'acide chlorhydrique en présence d'un ciment argileux contenant du sel marin, qui forme avec le chlorure d'argent une combinaison très fusible, dont le cément se pénètre, en sorte que la surface du métal est toujours à nu. (M. Boussingault.)

L'acide sulfhydrique attaque l'argent à la température ordinaire, et le transforme en sulfure : une lame d'argent que l'on plonge dans une dissolution de cet acide devient immédiatement noire.

Les acides végétaux sont sans action sur l'argent.

L'argent n'est pas altéré par les alcalis caustiques, les carbonates, les azotates et les chlorates alcalins : aussi se sert-on souvent de creusets d'argent pour attaquer les silicates par ces diverses substances.

Quand on maintient un silicate alcalin en fusion dans un creuset d'argent, il se forme une petite quantité d'oxyde d'argent qui colore le silicate en jaune.

L'argent divisé, chauffé avec le deutoxyde de cuivre, l'acide plombique, le minium, le peroxyde de manganèse, ramène ces oxydes au minimum.

L'argent se dissout à chaud dans le sulfate de sesqui-oxyde de fer en ramenant ce sel à l'état de sulfate de protoxyde : $Ag + Fe^2O^3,3SO^3 = AgO,SO^3 + 2(FeO,SO^3)$. Lorsque la dissolution se refroidit, l'argent se précipite en petits cristaux brillants, et le sulfate de sesqui-oxyde de fer se régénère. (M. Wœhler.)

L'argent se combine directement avec le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic. Il absorbe, à une température blanche, plus de phosphore qu'il ne peut en retenir à une chaleur moins forte ; aussi, quand on sature l'argent de phosphore, il se dégage, au moment du refroidissement, une certaine quantité de phosphore qui brûle dans l'air avec éclat. (Pelletier.)

Le chlore n'est absorbé que lentement par l'argent. Le contact prolongé de l'argent et du sel marin en fusion donne lieu à la formation d'une quantité notable de chlorure d'argent. La dissolution de sel marin peut dissoudre, au contact de l'air, une certaine quantité d'argent, et former un chlorure double de sodium et d'argent ; la liqueur devient alcaline. Ce fait explique l'altération qu'éprouvent les vases d'argent dans lesquels on fait bouillir des dissolutions de chlorures alcalins.

L'argent se combine directement, même à froid, avec le brôme et l'iode ; il s'allie à un grand nombre de métaux.

COMBINAISONS DE L'ARGENT AVEC L'OXYGÈNE.

L'argent forme avec l'oxygène les oxydes suivants :

Sous-oxyde d'argent	Ag^2O.
Oxyde d'argent.	AgO.
Protoxyde d'argent.	AgO^2.

SOUS-OXYDE D'ARGENT. Ag^2O.

Cet oxyde a été découvert par M. Wœhler, en faisant passer un courant d'hydrogène sur du mellitate ou du citrate d'argent chauffé à 100° ; il se forme de l'eau et du citrate de sous-oxyde d'argent. Ce dernier sel est très peu soluble dans l'eau ; sa dissolution est d'un brun rouge ; elle se décolore par l'ébullition en déposant de l'argent métallique ; lorsqu'on la traite par de la potasse, elle donne un précipité noir de sous-oxyde d'argent.

Ce sous-oxyde est très peu stable ; une faible chaleur le décompose en oxygène et en argent métallique ; il forme avec l'acide chlorhydrique un chlorure brun : Ag^2Cl. Les autres acides ne se combinent pas avec le sous-oxyde d'argent, et le dédoublent en protoxyde qui se dissout et en argent métallique.

L'ammoniaque le décompose facilement.

Les sels de protoxyde d'argent, traités par le protochlorure d'étain, prennent une couleur brune, qui peut être due à la formation du sous-chlorure d'argent Ag^2Cl.

Le succinate d'argent est réduit par l'hydrogène, comme le citrate, et produit ainsi un succinate de sous-oxyde d'argent qui est jaune et insoluble dans l'eau. L'oxalate d'argent n'est décomposé par l'hydrogène que d'une manière incomplète.

PROTOXYDE D'ARGENT. AgO.

Ag	1349,01	93,09
O.	100,00	6,91
	1449,01	100,00

Le protoxyde d'argent se prépare en traitant de l'azotate d'argent par de la potasse en excès ou par de l'eau de baryte. Il se précipite une poudre d'un gris olivâtre, qui par une dessiccation à 60° prend une teinte d'un brun foncé. On peut aussi préparer l'oxyde d'argent en faisant bouillir du chlorure d'argent avec de la potasse.

La teinte jaune que présente l'oxyde d'argent, au moment de sa précipitation, semble indiquer qu'il existe un hydrate de cet oxyde ; mais

cet hydrate est très instable, et se décompose même pendant les lavages ou par une dessiccation à + 60°.

L'oxyde d'argent est une base puissante qui sature complétement les acides les plus énergiques ; ainsi l'azotate d'argent est neutre aux réactifs colorés. Il est légèrement soluble dans l'eau pure ; cette dissolution possède une réaction alcaline, elle verdit le sirop de violette et ramène au bleu le papier rouge de tournesol.

L'oxyde d'argent est complétement insoluble dans la potasse et dans la soude. Il se dissout dans les flux vitreux et les colore en jaune.

Une faible chaleur lui fait perdre tout son oxygène, et le transforme en argent métallique. L'hydrogène le réduit complétement au-dessous de 100°.

L'oxyde d'argent se décompose sous l'influence de la lumière, et se change en un corps noir qui peut être de l'argent très divisé ou du sous-oxyde d'argent ; il se produit en même temps un dégagement d'oxygène.

L'oxyde d'argent peut s'unir à l'oxyde de plomb ; quand on verse de la potasse caustique dans une dissolution d'un sel d'argent préalablement mêlée avec un excès d'un sel de plomb, il se forme un précipité jaune, $AgO,(PbO)^2$, qui est indécomposable par la potasse.

ARGENT FULMINANT.

L'ammoniaque forme, avec l'oxyde d'argent, un composé très fulminant, découvert par Berthollet, et qui est connu sous le nom d'*argent fulminant*. On prépare l'argent fulminant en mettant en contact pendant quelques heures une dissolution concentrée d'ammoniaque avec de l'oxyde d'argent récemment précipité et encore humide. L'oxyde devient noir ; on décante alors le liquide ; on place sur plusieurs morceaux de papier non collé de petites quantités de la poudre noire qui s'est formée, et on la laisse sécher spontanément.

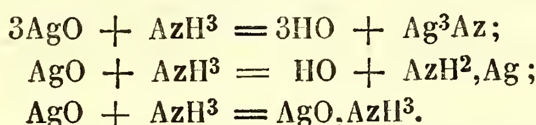
On peut encore obtenir l'argent fulminant en dissolvant l'azotate d'argent dans l'ammoniaque, et en précipitant la liqueur par la potasse.

L'argent fulminant comprimé avec un corps dur, même lorsqu'il est encore humide, détone avec violence. Il fulmine même sous l'eau, lorsqu'on le frotte avec un corps dur, et peut déterminer la rupture des vases qui le contiennent. Lorsque l'argent fulminant est sec, il détone par le contact d'une barbe de plume. Il est très soluble dans l'ammoniaque ; cette dissolution se décompose spontanément, laisse déposer de l'argent métallique, et dégage de l'azote.

L'argent fulminant est décomposé par plusieurs corps. Il donne avec l'acide chlorhydrique du chlorure d'argent et du chlorhydrate d'ammoniaque ; avec l'acide sulfhydrique, il produit du sulfate d'argent et du sulfhydrate d'ammoniaque ; avec l'acide sulfurique étendu, il forme du

sulfate d'argent et du sulfate d'ammoniaque ; il se dégage en même temps une certaine quantité d'azote.

La composition de l'argent fulminant n'a pas été déterminée d'une manière certaine. On l'a considéré comme un azoture, un amidure ou un ammoniure d'argent. Les formules suivantes représentent l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde d'argent, dans ces trois hypothèses :



$$3AgO + AzH^3 = 3HO + Ag^3Az;$$
$$AgO + AzH^3 = HO + AzH^2,Ag;$$
$$AgO + AzH^3 = AgO,AzH^3.$$

Presque tous les chimistes considèrent l'argent fulminant comme un azoture d'argent.

PEROXYDE D'ARGENT. AgO^2.

Ag.	1349,01	87,29
O^2.	200,00	12,71
	1549,01	100,00

Cet oxyde a été découvert par Ritter en décomposant par la pile une dissolution très étendue d'azotate d'argent ; il se dépose sur le pôle positif de la pile sous forme d'aiguilles d'un gris noir et d'un éclat métallique, dont la longueur atteint souvent 7 à 8 millimètres.

Le peroxyde d'argent est insoluble dans l'eau. Sa densité est égale à 5,474. Il résiste à la température de l'ébullition de l'eau, mais se décompose vers 150° en argent métallique et en oxygène ; il forme avec le soufre ou le phosphore des mélanges qui détonent sous le choc du marteau.

Les acides saturés d'oxygène, comme les acides sulfurique, azotique, phosphorique, etc., le dissolvent en dégageant de l'oxygène, et produisent des sels de protoxyde d'argent ; les acides sulfureux, hypo-azotique, etc., se changent en acides sulfurique, azotique, etc., qui se combinent avec le protoxyde d'argent : $AgO^2 + SO^2 = AgO,SO^3$.

L'acide chlorhydrique, dans son contact avec le peroxyde d'argent, produit de l'eau, du chlore et du chlorure d'argent :



$$AgO^2 + 2HCl = 2HO + Cl + AgCl.$$

L'ammoniaque le décompose en produisant une vive effervescence due à un dégagement d'azote ; il se forme de l'eau et le bi-oxyde d'argent est ramené à l'état de protoxyde.

Le peroxyde d'argent ne paraît pas avoir été obtenu jusqu'à présent à l'état de pureté ; il retient toujours en combinaison une certaine quantité du sel d'argent employé à sa préparation et peut être représenté par $(AgO^2)^4,(AgO,AzO^5),2HO$ (M. Fischer), ou par $(AgO^2)^5,(AgO,AzO^5),HO$. (M. Mahla.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ARGENT.

Le peroxyde d'argent, AgO^2, ne s'unit pas aux acides et se décompose sous leur influence en protoxyde d'argent et en oxygène : le sous-oxyde ne paraît former des combinaisons salines qu'avec certains acides organiques ; ces sels sont peu connus, très instables, et présentent la plus grande tendance à se décomposer en argent métallique et en sels de protoxyde.

Les sels de protoxyde d'argent sont incolores, quand ils sont formés par un acide qui n'est pas coloré ; ils ont une saveur acide, astringente et métallique ; ils sont vénéneux : la lumière les noircit en les réduisant en partie. Ils se décomposent en général sous l'influence de la chaleur. Plusieurs de ces sels sont neutres aux réactifs colorés.

On reconnaît les sels d'argent aux propriétés suivantes :

Potasse. — Précipité brun clair d'oxyde d'argent, insoluble dans un excès de potasse, mais soluble dans l'ammoniaque.

Ammoniaque. — Ce réactif employé en petite quantité forme un précipité d'oxyde d'argent qui se dissout dans un excès d'ammoniaque ; ce précipité ne se forme pas dans une liqueur acide.

Carbonate de potasse. — Précipité blanc de carbonate d'argent, soluble dans l'ammoniaque.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité blanc de carbonate d'argent, soluble dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité jaune de phosphate d'argent ; la liqueur devient acide.

Pyrophosphate de soude. — Précipité blanc ; la liqueur reste neutre.

Acide oxalique. — Précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc.

Cyanoferride de potassium. — Précipité rouge-brun.

Tannin. — Pas de précipité ; avec le temps l'argent est réduit et se précipite.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Acide chlorhydrique ou chlorures. — Précipité blanc, caillebotté, insoluble dans l'eau et dans les acides, se rassemblant aisément en grumeaux par l'agitation ; très soluble dans l'ammoniaque, les hyposulfites et les sulfites ; ce précipité prend une teinte violacée à la lumière et finit par devenir noir. La présence d'une trace de protochlorure de mercure suffit pour lui ôter la propriété de se colorer à la lumière.

Iodure de potassium. — Précipité blanc, légèrement jaunâtre, à peine soluble dans l'ammoniaque, un peu soluble dans un excès de réactif.

Chromate de potasse. — Précipité rouge brun, légèrement soluble dans l'eau, très soluble dans l'ammoniaque.

Sulfate de protoxyde de fer. — Précipité blanc d'argent métallique.

Protochlorure d'étain. — Précipité de chlorure d'argent, qui se transforme en argent métallique sous l'influence d'un excès de réactif.

Chlorate de potasse. — Pas de précipité.

Zinc. — Précipité d'argent métallique.

Les sels d'argent sont précipités par l'acide chlorhydrique et les chlorures, même en présence des matières organiques. Ce caractère est le plus sensible de tous. L'hyposulfite d'argent n'est pas précipité par les chlorures.

Les acides phosphoreux et hypophosphoreux réduisent les sels d'argent, surtout à l'aide de la chaleur.

Au chalumeau, les sels d'argent se réduisent très promptement en argent métallique, lorsqu'on les a mélangés avec de la soude.

Dans les analyses, l'argent est toujours dosé à l'état de chlorure.

CHLORURE D'ARGENT. AgCl.

Ag	1349,01	75,27
Cl	443,20	24,73
	1792,21	100,00

Ce corps obtenu par voie humide est caillebotté et très dense ; lorsqu'il se trouve en suspension dans l'eau, il se rassemble, par l'agitation ou par l'action de la chaleur, en une masse floconneuse de la plus grande blancheur : il s'altère rapidement à la lumière directe du soleil et même à la lumière diffuse, prend une teinte violacée et dégage du chlore ; il se transforme alors en sous-chlorure d'argent, Ag^2Cl. Le chlorure d'argent, conservé dans un flacon rempli de chlore humide et exposé à la lumière, reste blanc.

Le chlorure d'argent entre en fusion à la température de 260° ; il donne un liquide jaune qui se prend par le refroidissement en une masse transparente présentant l'aspect et la consistance de la corne, que l'on peut couper au couteau, et que les anciens chimistes nommaient *lune cornée.* Le chlorure d'argent en fusion traverse les creusets comme la litharge ; il commence à se volatiliser dès qu'il est fondu ; cependant il est difficile de le distiller complétement. Il est indécomposable par la chaleur.

Le charbon pur ne le décompose pas ; mais le charbon hydrogéné le réduit en produisant de l'acide chlorhydrique ; le chlorure d'argent est également réduit par le charbon, en présence de la vapeur d'eau ; il se

forme de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique et de l'argent métallique.

Le fer, le zinc, l'étain, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le cuivre, etc., réduisent le chlorure d'argent par la voie sèche. Le mercure le décompose incomplétement.

Le fer et le zinc le réduisent même quand il est sec et à la température ordinaire ; les autres métaux n'en séparent l'argent qu'en présence de l'acide chlorhydrique étendu. La réaction est beaucoup plus rapide, lorsqu'on humecte le chlorure d'argent avec une dissolution de sel marin.

Le cuivre réduit facilement le chlorure d'argent en présence de l'ammoniaque. Le protochlorure de cuivre le réduit également en passant à l'état de bichlorure. Le cuivre seul ne décompose pas le chlorure d'argent à froid, mais vers 100° la réduction s'opère rapidement.

Le chlorure d'argent est complétement insoluble dans l'eau; aussi sert-il à reconnaître dans une liqueur des traces de chlorures ou de sels d'argent. Une dissolution qui ne contient que 1/400000 d'argent devient légèrement opaline quand on y ajoute du chlorure de sodium; mais le chlorure d'argent formé est en trop petite quantité pour qu'on puisse le rassembler et le peser. (MM. Malaguti et Durocher.)

L'acide azotique ne le dissout pas sensiblement.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout en petite quantité ; il se dépose en cristaux octaédriques par l'évaporation de la liqueur.

L'acide sulfurique concentré le décompose lentement en produisant du sulfate d'argent et de l'acide chlorhydrique.

La potasse et la soude caustiques sont sans action à froid sur le chlorure d'argent; mais, à la température de l'ébullition, la décomposition du chlorure d'argent a lieu en quelques instants ; il se produit de l'oxyde d'argent et un chlorure alcalin qui reste en dissolution : du sucre ajouté à ce mélange réduit rapidement l'oxyde d'argent. Cette réaction permet de préparer facilement de l'argent pur. (M. Levol.)

Les alcalis et les carbonates alcalins et terreux décomposent le chlorure d'argent par la voie sèche, et en séparent entièrement l'argent.

Dans les laboratoires, le chlorure d'argent est ordinairement réduit par un mélange de craie et de charbon. On emploie 100 parties de chlorure d'argent supposé sec, 70 de craie, et 4 parties de charbon.

Le chlorure d'argent est très soluble dans l'ammoniaque, même lorsqu'il a été fondu ; la dissolution est incolore : lorsqu'on la laisse exposée à l'air, l'ammoniaque s'en dégage peu à peu, et le chlorure d'argent se dépose sous la forme de petits cristaux cubiques; si l'on évapore la dissolution à une douce chaleur, on obtient du chlorure d'argent en écailles nacrées qui ressemble à certaines variétés de chlorure d'argent natif. Si la température est portée jusqu'à l'ébullition il se produit de l'argent fulminant.

En saturant par un acide la dissolution du chlorure d'argent dans l'ammoniaque, le chlorure d'argent se dépose; l'argent est précipité de cette dissolution par plusieurs métaux, tels que le cuivre, le mercure, etc. L'acide sulfhydrique et les sulfures y forment un précipité de sulfure d'argent.

Le chlorure d'argent sec absorbe directement 18 pour 100 de gaz ammoniac ou 3 équivalents; cette combinaison se décompose peu à peu au contact de l'air. On l'emploie pour obtenir du gaz ammoniac liquéfié.

Les dissolutions bouillantes de chlorure de potassium, de sodium, de baryum, de strontium, de calcium, dissolvent le chlorure d'argent, et forment avec ce corps des combinaisons qu'on peut obtenir en cristaux cubiques. Ces chlorures doubles sont décomposés par l'eau, et surtout par l'acide azotique étendu.

Une dissolution de sel marin ne dissout à une température de 0° que des traces presque insensibles de chlorure d'argent; à 10°, la quantité de chlorure d'argent dissoute est représentée par 0,0017 du poids du sel marin; à 18°, 0,0024, et vers 100° par 0,0068.

Le chlorure d'argent se dissout aussi dans le cyanure de potassium et produit un sel double cristallisable. (M. Liebig.)

Le chlorure d'argent, récemment précipité, est très soluble dans les hyposulfites et les sulfites alcalins. Il se produit ainsi des hyposulfites et des sulfites doubles d'oxyde d'argent et de potasse ou de soude.

État naturel.

Le chlorure d'argent existe dans la nature; il est d'un gris de perle qui passe souvent au bleu-lavande ou au bleu violacé : il brunit à l'air. Son éclat est diamantaire; il est ordinairement translucide. Il est flexible, malléable et tendre. On le trouve cristallisé en cubes d'une densité de 5,552. Sa composition est identique avec celle du chlorure artificiel.

BROMURE D'ARGENT. AgBr.

Ag.	1349,01	57,42
Br.	1000,00	42,58
	2349,01	100,00

Le bromure d'argent présente une grande analogie avec le chlorure; il est, comme ce dernier composé, insoluble dans l'eau, fusible, réductible à une température peu élevée par l'hydrogène, le zinc, le fer, le cuivre, les alcalis, etc. Toutefois on peut le distinguer facilement du chlorure d'argent par les caractères suivants :

1° Il acquiert une couleur d'un jaune pâle en se rassemblant, quelques instants après sa précipitation.

2° Il est beaucoup moins soluble dans l'ammoniaque que le chlorure d'argent.

3° Le chlore en dégage facilement des vapeurs de brôme, reconnaissables à leur couleur.

Le bromure d'argent produit des sels doubles avec les bromures alcalins et terreux.

On l'obtient en versant une dissolution d'acide bromhydrique, ou mieux un bromure alcalin dans un sel d'argent ; le précipité de bromure d'argent qui se forme doit être lavé et séché à l'abri de la lumière, qui l'altère et le brunit avec encore plus de rapidité que le chlorure d'argent.

État naturel.

On trouve le bromure d'argent natif au Mexique et en Bretagne, tantôt en petites masses amorphes, tantôt en cristaux octaédriques d'un jaune verdâtre.

IODURE D'ARGENT. AgI.

Ag	1349,01	45,96
I.	1586,00	54,04
	2935,01	100,00

Ce corps présente beaucoup d'analogie avec le chlorure et le bromure d'argent. On le prépare en versant de l'iodure de potassium ou de sodium dans une dissolution d'azotate d'argent.

L'iodure d'argent est d'un blanc jaunâtre et complétement insoluble dans l'eau. La lumière le noircit avec plus de lenteur que le chlorure d'argent. Exposé à l'action de la chaleur, il se colore en rouge foncé et redevient jaune par le refroidissement.

L'hydrogène, le zinc, le fer et le cuivre le réduisent facilement. L'acide chlorhydrique bouillant le change en chlorure. On le distingue du chlorure d'argent en ce qu'il exige pour se dissoudre une quantité beaucoup plus considérable d'ammoniaque. 2500 parties d'ammoniaque liquide ne dissolvent qu'une seule partie d'iodure d'argent (M. Martini). L'iodure d'argent absorbe le gaz ammoniac et forme ainsi un composé représenté par $(AgI)^2,AzH^3$.

L'iodure de potassium dissout, par la voie humide, l'iodure d'argent, et forme deux composés cristallisables : KI,AgI et $(KI)^2,AgI$.

Les autres iodures alcalins et alcalino-terreux dissolvent également l'iodure d'argent.

L'iodure d'argent s'unit encore au sous-azotate de mercure et au cyanure d'argent.

État naturel.

L'iode a été trouvé pour la première fois par Vauquelin, dans le règne minéral, à l'état d'iodure d'argent, dans des minerais du Mexique.

L'iodure d'argent se rencontre à Poullaouen en cristaux blancs et lamelleux. (M. Berthier.)

FLUORURE D'ARGENT. AgFl.

Ce composé est très soluble dans l'eau, déliquescent, et ne peut par conséquent se produire, comme les trois composés précédents, par double échange. On l'obtient en traitant l'oxyde ou le carbonate d'argent par l'acide fluorhydrique. Il cristallise alors en prismes volumineux qui contiennent 4 équivalents d'eau : ce sel devient anhydre lorsqu'on le soumet à une simple dessiccation dans le vide, et produit alors une poudre jaune très déliquescente. Le fluorure d'argent anhydre est indécomposable par la chaleur ; le fluorure d'argent hydraté donne, lorsqu'on le chauffe, de l'oxygène, de l'acide fluorhydrique, et laisse un résidu d'argent pur. (Fremy.)

CYANURE D'ARGENT. AgCy.

Ag	1349,01	80,58
Cy.	325,00	19,42
	1674,01	100,00

On obtient le cyanure d'argent à l'état de pureté en précipitant l'azotate d'argent par l'acide cyanhydrique. Ce composé est blanc, insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante, soluble à chaud dans les acides azotique et sulfurique concentrés.

L'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré le décomposent facilement. La potasse et la soude ne l'altèrent pas ; l'ammoniaque le dissout en proportion considérable.

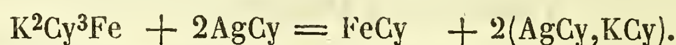
Le cyanure d'argent se dissout également dans l'hyposulfite de soude et dans les cyanures des métaux alcalins et terreux ; il forme des cyanures doubles cristallisables, incolores, inodores, qui ne sont précipités ni par les chlorures alcalins ni par les alcalis caustiques.

Ces cyanures doubles et particulièrement le cyanure de potassium et d'argent (AgCy,KCy), servent de base à l'argenture galvanique.

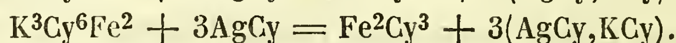
Le cyanure de potassium et d'argent peut être préparé en précipitant un sel d'argent par un excès de cyanure de potassium, de manière à redissoudre le précipité. Quand on fait évaporer lentement la dissolution du cyanure double, on obtient des cristaux rhomboédriques qui sont

hydratés : AgCy,KCy,HO (M. Glassford). Mais par une concentration rapide, la liqueur laisse déposer de petites tables hexagonales qui ne contiennent pas d'eau : AgCy,KCy. (M. Napier.)

Lorsqu'on fait bouillir du cyanure d'argent avec du cyanoferrure ou du cyanoferride de potassium, on obtient un précipité de protocyanure ou de sesquicyanure de fer, et la liqueur tient en dissolution du cyanure de potassium et d'argent :

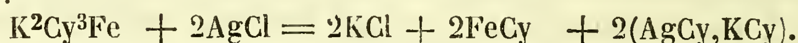


$$K^2Cy^3Fe + 2AgCy = FeCy + 2(AgCy,KCy).$$

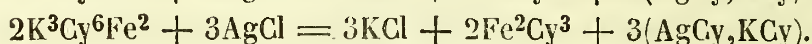


$$K^3Cy^6Fe^2 + 3AgCy = Fe^2Cy^3 + 3(AgCy,KCy).$$

Si l'on emploie le chlorure d'argent au lieu du cyanure, les mêmes produits prennent naissance, et de plus il se forme du chlorure de potassium :



$$K^2Cy^3Fe + 2AgCl = 2KCl + 2FeCy + 2(AgCy,KCy).$$



$$2K^3Cy^6Fe^2 + 3AgCl = 3KCl + 2Fe^2Cy^3 + 3(AgCy,KCy).$$

(M. Bouilhet.)

Le cyanure d'argent produit avec plusieurs autres cyanures métalliques des combinaisons insolubles. Il forme avec l'azotate d'argent un composé cristallisable représenté par la formule $(AgCy)^2,(AgO,AzO^5.)$

On peut obtenir une combinaison soluble de cyanure d'argent et d'acide cyanhydrique en précipitant exactement par l'acide sulfurique une dissolution de cyanure d'argent dans le cyanure de baryum. (M. Meillet.)

SULFURE D'ARGENT. AgS.

Ag.	1349,01	87,29
S	200,00	12,71
	1549,01	100,00

Le sulfure d'argent se présente tantôt en poussière ou en masses amorphes ternes et d'un gris de plomb, tantôt en cubes ou en octaèdres d'un éclat métallique et d'une densité égale à 7,2. Il est plus fusible que l'argent ; assez mou pour se laisser entamer par l'ongle, et assez malléable pour recevoir une empreinte sous le balancier. On a pu frapper des médailles avec du sulfure d'argent.

Soumis au grillage, le sulfure d'argent donne de l'acide sulfureux et de l'argent métallique. L'hydrogène et la plupart des métaux le réduisent à une température peu élevée ; cette réduction est surtout facile avec le zinc, le fer, le plomb et le cuivre. Le fer décompose aisément le sulfure d'argent à froid, en présence d'un acide étendu qui produit de l'hydrogène à l'état naissant.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant transforme le sulfure d'argent en chlorure d'argent et en acide sulfhydrique. L'acide azotique

ne l'attaque qu'avec beaucoup de lenteur. L'acide sulfurique concentré le décompose, au contraire, avec rapidité en produisant de l'acide sulfureux et du sulfate d'argent.

Le sulfure d'argent s'unit par la voie sèche à un grand nombre de sulfures métalliques. Il colore les fondants en rouge.

Le bichlorure de cuivre et le sel marin le changent en chlorure d'argent; il se transforme également en chlorure lorsqu'on le laisse exposé à l'air, après l'avoir mélangé avec des pyrites de fer, du sulfate de cuivre et du sel marin. Ces observations sont importantes pour la métallurgie de l'argent.

Le soufre ayant une grande affinité pour l'argent, le sulfure d'argent se forme dans un grand nombre de circonstances.

Les émanations d'acide sulfhydrique ou de sulfhydrate d'ammoniaque altèrent l'argent, le noircissent et produisent à sa surface une couche de sulfure d'argent. Tout le monde sait que des vases d'argent dans lesquels on chauffe des œufs se colorent en brun ou en noir : cette altération superficielle de l'argent est due à la formation d'une petite quantité de sulfure d'argent; le soufre provient de la matière albumineuse de l'œuf.

L'argent noirci par une couche de sulfure reprend sa belle couleur blanche quand on le chauffe avec une dissolution de caméléon minéral (manganate de potasse).

État naturel. — Préparation.

Le sulfure d'argent est assez abondant dans la nature et constitue le principal minerai d'argent. Il forme quelquefois des filons puissants dans les terrains primitifs et intermédiaires et dans les premiers dépôts secondaires.

Les principales mines d'Europe sont celles de Freyberg en Saxe, de Hongrie, de Transylvanie. En Amérique, on cite celles des districts de Guanaxuato, de Catorre, du Cerro del Potosi, etc.

Le sulfure d'argent est souvent accompagné de sulfure d'antimoine, et ordinairement de sulfure de plomb.

On produit artificiellement le sulfure d'argent en précipitant un sel d'argent par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure soluble.

On peut aussi l'obtenir en chauffant de l'argent avec du soufre; on porte la température jusqu'au rouge, afin de volatiliser l'excès de soufre, le sulfure d'argent fond et se prend en une masse cristalline par le refroidissement.

ARGENT ROUGE. $Sb^2S^3,3AgS$.

On donne le nom d'*argent rouge* à un sulfure double d'argent et d'antimoine, dans lequel le sulfure d'antimoine est quelquefois remplacé par le sulfure d'arsenic.

L'argent rouge a pour formule $Sb^2S^3,3AgS$. Sa forme primitive est un rhomboèdre obtus. Sa couleur varie du rouge au noir; sa poussière est toujours d'un rouge cramoisi; il est translucide. Sa densité est 5,8. Il donne par le grillage de l'acide sulfureux, de l'oxyde d'antimoine et de l'argent pur.

L'argent rouge arsenical ou antimonial peut être reproduit en chauffant vers 300° une dissolution de bicarbonate de soude avec du sulfarsénite ou du sulfantimoniate d'argent obtenu par double décomposition. Les composés, ainsi préparés, sont identiques avec les produits naturels. (M. de Sénarmont.)

CARBURES D'ARGENT.

L'argent pur, fondu dans un creuset de terre en présence du charbon, ne change pas d'aspect et ne contient que des traces de carbone dont on peut constater la présence en dissolvant le métal dans l'acide azotique faible qui laisse un résidu noir et floconneux de charbon divisé.

Il existe cependant plusieurs carbures d'argent à proportions définies qu'on obtient en décomposant par la chaleur certains sels d'argent formés par des acides organiques.

On obtient un carbure d'argent représenté par la formule AgC, en chauffant le cuminate d'argent. (MM. Cahours et Gerhardt.)

Un autre carbure d'argent, AgC^2, peut être préparé en calcinant le maléate ou l'aconitate d'argent dans un creuset d'argent couvert. (M. Regnault.)

Ces carbures sont noirs, légers, insipides, insolubles, infusibles, et se décomposent, par la calcination au contact de l'air, en acide carbonique qui se dégage, et en un résidu d'argent métallique.

AZOTATE D'ARGENT. AgO,AzO^5.

AgO	1449,01	68,22
AzO^5	675,00	31,78
	2124,01	100,00

L'azotate d'argent est le sel d'argent le plus important et le mieux connu. Il cristallise en lames carrées, incolores, inaltérables à l'air. Il est soluble dans son poids d'eau froide, et dans la moitié de son poids d'eau bouillante; l'alcool en dissout le quart de son poids à chaud, et le dixième seulement à froid. La lumière ne paraît le décomposer qu'en présence des matières organiques; il corrode la peau et y forme des taches d'un noir violacé que l'iodure de potassium ou le bichlorure de mercure fait disparaître.

L'azotate d'argent pur est sans action sur le papier bleu de tournesol : il ne le rougit qu'autant qu'il contient de l'acide azotique libre ; il fond au-dessous du rouge sombre sans se décomposer, et forme par le refroidissement une masse cristalline désignée sous le nom de *pierre infernale*, qui est souvent employée en chirurgie comme caustique. La pierre infernale est blanche lorsqu'elle est pure, mais elle est souvent noire à sa surface, et quelquefois même dans toute sa masse, ce qui est dû à la présence d'une petite quantité d'argent réduit par le métal de la lingotière ou par des traces de matières organiques. Cette coloration peut provenir aussi du bi-oxyde de cuivre résultant de la décomposition, par la chaleur, de l'azotate de cuivre qui se trouvait dans l'azotate d'argent.

Sous l'influence d'une température rouge, l'azotate d'argent se décompose d'abord en azotite et ensuite en argent métallique.

L'azotate d'argent, jeté sur des charbons ardents, en active la combustion et les recouvre d'un enduit métallique. Un mélange de ce sel et de soufre ou de phosphore peut détoner par le choc.

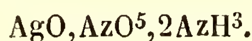
Le phosphore réduit à froid, et même dans l'obscurité, la dissolution d'azotate d'argent.

Le charbon réduit également l'azotate d'argent, mais seulement à chaud ou sous l'influence prolongée de la lumière.

Lorsqu'on imbibe un linge d'une dissolution d'azotate d'argent, et qu'on le soumet à l'action d'un courant d'hydrogène, il se fait un dépôt noir d'argent très divisé qui présente quelquefois un reflet métallique.

On forme des caractères noirs, indélébiles, dont on se sert pour marquer le linge, en écrivant avec une dissolution faible d'azotate d'argent sur du linge recouvert d'empois rendu alcalin par une petite quantité de carbonate de soude.

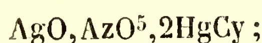
Quand on traite l'azotate d'argent par l'ammoniaque liquide, on obtient des cristaux incolores, qui ont pour composition :



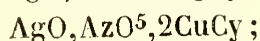
$$AgO,AzO^5,2AzH^3.$$

Le gaz ammoniac se combine directement avec l'azotate d'argent anhydre, qui en absorbe 3 équivalents : $AgO,AzO^5,3AzH^3$. Ce composé est soluble dans l'eau, et facilement décomposé par la chaleur.

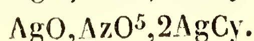
L'azotate d'argent forme avec les cyanures de mercure, de cuivre et d'argent les combinaisons suivantes :



$$AgO,AzO^5,2HgCy ;$$



$$AgO,AzO^5,2CuCy ;$$



$$AgO,AzO^5,2AgCy.$$

Ce dernier composé fulmine avec violence, quand on le chauffe.

Préparation.

L'azotate d'argent peut être obtenu en attaquant l'argent pur ou l'argent monétaire par l'acide azotique.

Pour préparer ce sel avec l'argent monétaire, qui contient 1/10 de cuivre, on fait dissoudre une pièce de monnaie dans l'acide azotique; on évapore la liqueur à sec dans une capsule de porcelaine; on fond le résidu et on le maintient pendant quelque temps à une température un peu inférieure au rouge sombre. L'azotate de cuivre se décompose et laisse de l'oxyde de cuivre insoluble. On reconnaît que tout l'azotate de cuivre a été décomposé, et qu'on peut arrêter la calcination, lorsque la masse fondue, qui d'abord était bleue, devient incolore en se séparant de l'oxyde noir de cuivre, et que d'ailleurs elle a cessé de dégager des vapeurs rutilantes. On doit aussi s'assurer qu'une petite quantité de matière enlevée à la masse avec une baguette de verre, et dissoute dans une petite quantité d'eau et filtrée, ne bleuit pas quand on y ajoute de l'ammoniaque.

L'azotate d'argent étant ainsi séparé de l'azotate de cuivre, on reprend la masse par l'eau, qui laisse l'oxyde de cuivre et dissout l'azotate d'argent pur.

On peut aussi préparer de l'azotate d'argent pur en ajoutant dans la dissolution bouillante d'une pièce de monnaie dans l'acide azotique une certaine quantité d'oxyde d'argent qui précipite complétement l'oxyde de cuivre. L'oxyde d'argent qui sert à cette purification n'a pas besoin d'être pur; aussi emploie-t-on pour le préparer une partie de la même dissolution azotique de cuivre et d'argent qu'on traite par un excès de potasse. (Gay-Lussac.)

Dans un grand nombre de cas, on peut, pour séparer le cuivre de l'argent, précipiter la dissolution de l'alliage monétaire par une petite quantité de potasse qui agit en premier lieu sur le sel de cuivre; on cesse d'ajouter la potasse lorsque le précipité, qui d'abord était bleu, devient brun. La liqueur filtrée ne contient plus que des azotates d'argent et de potasse; la présence de ce dernier sel ne modifie pas les réactions ordinaires de l'azotate d'argent.

L'argent en poudre fine se dissout dans l'azotate d'argent, et forme des combinaisons qui peuvent être comparées à celles qui résultent de l'action du plomb sur l'azotate de plomb: l'argent s'oxyde aux dépens d'une partie de l'oxygène de l'acide azotique, et l'on obtient une dissolution d'un jaune clair qui, évaporée et reprise par l'eau, donne un azotite neutre d'argent (AgO,AzO^3), et un azotite basique, insoluble et coloré en jaune.

CHLORATE, PERCHLORATE, CHLORITE, BROMATE, IODATE, PERIODATE D'ARGENT.

On obtient le chlorate d'argent, soit en traitant par le chlore le carbonate d'argent en excès tenu en suspension dans l'eau, soit en dissolvant le carbonate ou l'oxyde d'argent dans l'acide chlorique. Le chlorate d'argent forme des prismes rectangulaires, incolores, transparents, anhydres et très solubles dans l'eau. Il fond vers 230° ; à une température un peu plus élevée, il détone en lançant des étincelles. Ce sel, comme la plupart des sels d'argent, se combine avec l'ammoniaque et produit un sel ammonié qui a pour formule : $AgO,ClO^5,2AzH^3$; mêlé avec le soufre, ou avec des corps combustibles, il produit des poudres qui fulminent par le choc.

Le *perchlorate* et le *chlorite d'argent* sont solubles et cristallisables.

Le *bromate* se dissout difficilement dans l'eau.

L'*iodate* est insoluble.

Le *periodate* neutre se présente en cristaux orangés, anhydres, que l'eau décompose en acide periodique et en un sous-sel noir.

FULMINATE D'ARGENT. $(AgO)^2,Cy^2O^2$.

2AgO.	2898,02	77,32
Cy^2O^2.	850,00	22,68
	3748,02	100,00

Le fulminate d'argent se présente sous la forme d'une poudre cristalline ou de petites aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans 36 parties d'eau bouillante, sans action sur le papier bleu de tournesol, et d'une saveur métallique.

Il détone violemment par le choc ou sous l'influence de la chaleur, de l'électricité, de l'acide sulfurique, du chlore, etc. Deux décigrammes de ce corps, projetés sur des charbons ardents, produisent autant de bruit qu'un coup de pistolet.

Les acides chlorhydrique, iodhydrique et sulfhydrique décomposent le fulminate d'argent sans produire de détonation, et donnent naissance à des acides particuliers qui ont été à peine examinés.

Le fulminate d'argent forme facilement des sels doubles. Quand on le traite par des oxydes alcalins ou alcalino-terreux, on en sépare la moitié seulement de l'oxyde d'argent, et l'on obtient des fulminates doubles, qu'un excès de base alcaline ne peut décomposer. Ces sels doubles fulminent par le choc.

Préparation.

On prépare le fulminate d'argent en dissolvant une pièce de 25 centimes ou 2gr,25 d'argent fin dans 45 grammes d'acide azotique à 40°. On verse dans la liqueur 60 grammes d'alcool à 85°, et on la porte à l'ébullition ; elle se trouble bientôt, et dépose du fulminate d'argent ; on éloigne la liqueur du feu, et l'on y ajoute par fractions 60 autres grammes d'alcool. Le fulminate d'argent se dépose peu à peu. On le lave sur un filtre avec de l'eau distillée, et on le sèche au bain-marie. Son poids est à peu près égal à celui de l'argent employé.

On doit prendre les plus grandes précautions dans la préparation de ce sel, et éviter l'emploi des baguettes de verre ou autres corps durs qui détermineraient une détonation. Lorsque le fulminate est encore très humide, on le fractionne en plusieurs parties pour diminuer le danger des accidents.

Le fulminate d'argent est employé à la fabrication de divers jouets fulminants.

SULFATE D'ARGENT. AgO,SO^3.

AgO	1449,01	74,34
SO^3.	500,00	25,66
	1949,01	100,00

Le sulfate d'argent cristallise en prismes incolores, brillants, qui ont pour forme primitive le prisme rhomboïdal. L'eau bouillante en dissout environ la centième partie de son poids, et en laisse déposer la plus grande partie en se refroidissant. Ce sel est assez soluble dans l'acide sulfurique concentré ; l'eau le précipite de cette dissolution.

Le sulfate d'argent est très difficilement réduit par la chaleur ; il ne se décompose qu'à une température rouge. Calciné avec du charbon, il laisse un mélange d'argent et de sulfure d'argent.

Le sulfate d'argent se dissout à chaud dans l'ammoniaque ; la dissolution laisse déposer en se refroidissant des cristaux incolores de sulfate d'argent bi-ammoniacal : $AgO,SO^3,2AzH^3$.

En l'absence de l'eau, le sulfate d'argent ne s'unit qu'à un seul équivalent d'ammoniaque. (M. H. Rose.)

Préparation.

On prépare ordinairement le sulfate d'argent en dissolvant l'argent dans l'acide sulfurique concentré et bouillant ; cette dissolution laisse

déposer en se refroidissant de petites aiguilles de sulfate d'argent : l'eau mère, abandonnée à elle-même pendant longtemps, donne des cristaux octaédriques.

Comme le sulfate d'argent est très peu soluble dans l'eau froide, on peut aussi l'obtenir en décomposant une dissolution concentrée d'azotate d'argent par le sulfate de soude ; il se forme un précipité blanc qu'on lave à l'eau froide.

HYPOSULFATE D'ARGENT. $AgO,S^2O^5,2HO$.

L'hyposulfate ou dithionate d'argent cristallise en prismes incolores, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau. Il forme avec l'ammoniaque un sel ammonié cristallisable ($AgO,S^2O^5,2AzH^3$) qu'une douce chaleur décompose en eau, en sulfite d'ammoniaque, et en un résidu de sulfate d'argent.

On prépare l'hyposulfate d'argent en dissolvant l'oxyde ou le carbonate d'argent dans l'acide hyposulfurique.

SULFITE D'ARGENT. AgO,SO^2.

On obtient ce sel en dissolvant l'oxyde d'argent dans l'acide sulfureux, ou en précipitant un sel d'argent par une dissolution froide et concentrée d'un sulfite alcalin.

Le sulfite d'argent se présente en petits cristaux incolores, inaltérables à l'air, peu solubles dans l'eau froide. Il a beaucoup de tendance à former des sels doubles en s'unissant aux sulfites alcalins.

HYPOSULFITE D'ARGENT. AgO,S^2O^2.

Ce sel n'est pas stable et peu connu à l'état de liberté, mais il forme avec les hyposulfites alcalins des combinaisons qui ont été étudiées avec soin.

On obtient l'hyposulfite d'argent sous la forme d'un précipité blanc-grisâtre, en versant une dissolution étendue d'hyposulfite neutre de potasse ou de soude dans une dissolution également très étendue d'azotate d'argent employée en léger excès.

L'hyposulfite d'argent est peu soluble dans l'eau froide ; l'acide chlorhydrique et les chlorures ne troublent pas sa dissolution ; il se change facilement en un mélange de sulfure et de sulfate d'argent. Lorsqu'il est combiné avec d'autres hyposulfites, il devient plus stable.

L'oxyde d'argent décompose les hyposulfites alcalins, en sépare la moitié de la base et produit des hyposulfites doubles, qui sont tous solubles dans l'eau et possèdent une saveur fortement sucrée.

Ces hyposulfites doubles se préparent encore en dissolvant à froid le chlorure d'argent dans les hyposulfites de potasse, de soude, d'ammoniaque, de chaux, de strontiane, et en mêlant la dissolution avec de l'alcool qui en précipite l'hyposulfite double (M. Herschel). Ces sels doubles peuvent être employés pour argenter les métaux, et particulièrement le cuivre, le bronze et le laiton.

L'hyposulfite d'argent et de soude est représenté par $(NaO,S^2O^2)^2,(AgO,S^2O^2),2HO$. Lorsqu'on verse de l'azotate d'argent dans une dissolution d'hyposulfite de soude, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, on obtient un précipité floconneux qui devient cristallin pendant qu'on le lave à l'eau froide et présente la composition suivante $(NaO,S^2O^2),(AgO,S^2O^2),HO$. Il est très soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude et noircit au contact de l'eau bouillante. (M. Leutz.)

CARBONATE D'ARGENT.

L'oxyde d'argent, étant une base plus puissante que les autres oxydes métalliques des dernières sections, peut s'unir à l'acide carbonique. Le carbonate d'argent se forme par double décomposition, en versant un carbonate soluble dans un sel d'argent.

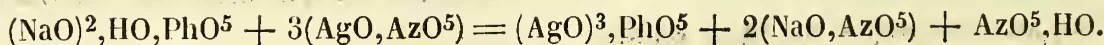
Le carbonate d'argent est une poudre blanche, insoluble. Une légère chaleur le décompose en acide carbonique, en oxygène et en argent métallique. Ce sel se dissout dans l'ammoniaque.

PHOSPHATES D'ARGENT.

Il existe plusieurs phosphates, métaphosphates et pyrophosphates d'argent qui sont insolubles. Nous avons donné à l'article *Phosphate de soude* les formules qui représentent leur mode de formation.

PHOSPHATE D'ARGENT TRIBASIQUE. $(AgO)^3,PhO^5$.

Ce composé se présente sous la forme d'un précipité d'un beau jaune-citron qu'on obtient en traitant l'azotate d'argent par le phosphate neutre de soude, le phosphate acide ou le phosphate basique. La composition du précipité est toujours la même.



$$\underbrace{(NaO)^2,HO,PhO^5}_{\text{Phosphate neutre de soude.}} + 3(AgO,AzO^5) = (AgO)^3,PhO^5 + 2(NaO,AzO^5) + AzO^5,HO.$$



$$\underbrace{NaO,(HO)^2,PhO^5}_{\text{Phosphate acide de soude.}} + 3(AgO,AzO^5) = (AgO)^3,PhO^5 + NaO,AzO^5 + 2(AzO^5,HO).$$



$$\underbrace{(NaO)^3,PhO^5}_{\text{Phosphate de soude basique.}} + 3(AgO,AzO^5) = (AgO)^3,PhO^5 + 3(NaO,AzO^5).$$

Dans le premier cas, la liqueur, qui est neutre, devient acide après la précipitation. Dans le troisième, la dissolution de phosphate de soude basique, qui a une réaction alcaline, devient neutre après qu'elle a été précipitée complétement par l'azotate d'argent.

Le phosphate d'argent tribasique est très soluble dans l'ammoniaque; cette dissolution soumise à l'évaporation spontanée laisse déposer le sel non altéré sous la forme de grains cristallins de couleur jaune.

PHOSPHATE D'ARGENT NEUTRE. $(AgO)^2,HO,PhO^5$.

Ce composé s'obtient sous la forme de cristaux incolores en traitant le phosphate tribasique par une dissolution bouillante et concentrée d'acide phosphorique, ou mieux en évaporant une dissolution d'azotate d'argent à laquelle on ajoute un excès d'acide phosphorique.

On connaît plusieurs pyrophosphates et métaphosphates d'argent qui sont des précipités blancs, fusibles à des températures peu élevées: on les obtient par double décomposition.

ARSÉNIATE D'ARGENT. $(AgO)^3,AsO^5$.

Ce sel est une poudre d'un brun rougeâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque. On le produit en versant un arséniate alcalin dans une dissolution neutre d'azotate d'argent. Il a pour formule : $(AgO)^3,AsO^5$.

ARSÉNITE D'ARGENT. $(AgO)^2,AsO^3$.

Ce sel a l'aspect d'une poudre jaune insoluble ; il se précipite, quand on mêle des dissolutions d'arsénite de potasse ou de soude avec des sels d'argent.

L'arsénite d'argent récemment précipité se dissout dans l'ammoniaque ; cette dissolution, additionnée d'un peu d'alcool, laisse déposer des cristaux incolores, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, dont la composition est représentée par $(AgO)^2,AsO^3,4AzH^3$. (M. Girard.)

L'arséniate et l'arsénite d'argent sont employés dans les recherches de médecine légale pour constater la présence de l'arsenic.

BORATE D'ARGENT. AgO,BO^3.

Le borax produit dans la dissolution d'azotate d'argent neutre un précipité blanc, cristallin, pesant, presque insoluble, qui a pour formule : AgO,BO^3 (M. H. Rose). Lorsque les dissolutions de borax et de sel d'argent sont étendues d'une très grande quantité d'eau, il se précipite de l'oxyde d'argent pur.

ALLIAGES D'ARGENT.

L'argent s'allie à un grand nombre de métaux ; mais les seuls alliages vraiment importants sont ceux que l'argent forme avec le cuivre et avec certains métaux inoxydables, comme l'or et le platine.

ALLIAGES D'ARGENT ET DE CUIVRE.

Le cuivre s'allie en toute proportion à l'argent par voie de fusion. Ces alliages sont moins ductiles, plus durs et plus élastiques que l'argent. Ils sont en général blancs, et ne prennent une teinte rouge que lorsque la proportion de cuivre est très considérable. Comme la couleur des alliages de cuivre et d'argent n'est jamais aussi belle que celle de l'argent pur, on leur fait presque toujours subir le *blanchiment*. Cette opération consiste à chauffer les alliages au rouge sombre et au contact de l'air pour oxyder le cuivre, et à les plonger immédiatement dans de l'eau acidulée par de l'acide azotique ou par de l'acide sulfurique ; ces acides dissolvent l'oxyde de cuivre, et mettent à nu l'argent en élevant par conséquent son titre et l'amenant pour ainsi dire à l'état de pureté. Les objets d'argent ainsi blanchis ont une surface mate qu'on rend brillante par le frottement.

Le cuivre et l'argent se dilatent en se combinant. Une pièce de monnaie anglaise au titre de 925 millièmes avait une densité égale à 10,200 ; en ne supposant ni contraction, ni dilatation dans l'alliage d'argent et de cuivre, la densité aurait dû être 10,351. (Thomson.)

Les alliages de cuivre et d'argent à bas titre, abandonnés, après leur fusion, à un refroidissement lent, éprouvent une liquation qui amène des variations de titre s'élevant quelquefois jusqu'à 100 millièmes. Ces variations atteignent leur maximum dans un alliage formé de parties égales de cuivre et d'argent, et diminuent à mesure que la proportion d'argent augmente ; les différences, encore très sensibles dans les alliages monétaires, sont moins apparentes lorsque le titre est de 950 millièmes, comme dans les médailles ; elles deviennent très rares et presque insensibles dans les lingots provenant des ateliers d'affinage.

L'alliage au titre de $718^{\text{milliém.}},93$, dont la composition correspond à la formule Ag^3Cu^4, doit être regardé comme une combinaison à proportions définies ; il n'éprouve pas de liquation, et même quand il est coulé en grandes masses, les parties centrales des lingots présentent la même composition que ces parties extérieures. (M. Levol.)

Les alliages de cuivre et d'argent s'altèrent assez rapidement à l'air humide, surtout au contact des matières organiques, quand la proportion de cuivre dépasse 100 millièmes. Lorsqu'on les soumet au grillage, le

cuivre s'oxyde et entraîne une quantité notable d'argent. L'oxydation se ralentit à mesure que l'argent devient prédominant : il est toujours très difficile d'enlever à l'argent par le grillage tout le cuivre qu'il contient.

Le soufre chauffé avec un alliage de cuivre et d'argent, en quantité insuffisante pour faire passer les deux métaux à l'état de sulfure, porte particulièrement son action sur le cuivre : la plus grande partie de ce métal se sépare à l'état de sulfure, en entraînant toutefois une certaine quantité de sulfure d'argent.

Les monnaies à bas titre sont connues sous le nom de *billon*.

Les pièces de six liards, les décimes à la lettre N, dont la démonétisation a été effectuée dans ces dernières années, étaient des alliages à 200/1000, fortement blanchis. Les pièces de 15 et de 30 sous, également retirées de la circulation, étaient au titre de 666/1000.

Les monnaies qui ont été conservées, et celles qu'on frappe actuellement en France, sont au titre de 900/1000, avec une tolérance de 3/1000 au-dessus et de 3/1000 au-dessous de ce titre légal moyen

Les médailles contiennent plus d'argent ; elles sont au titre de 950/1000 avec les mêmes tolérances que pour les monnaies.

Les titres des ouvrages d'orfévrerie sont au nombre de deux. Le plus employé pour la vaisselle et l'argenterie est celui de 950/1000. La tolérance est de 5/1000 : ainsi un couvert qui contient 945/1000 d'argent pur, est encore dans les limites de la loi.

On n'a pas fixé de limites pour les titres supérieurs au titre de 950/1000 ; le fabricant se trouve d'ailleurs intéressé à ne pas le dépasser.

Le second titre de l'argenterie est de 800/1000. La tolérance au-dessous de ce titre est de 5/1000.

Pour souder l'argent, on emploie des alliages à des titres inférieurs, et l'on y fait souvent entrer une certaine quantité de zinc. L'alliage le plus employé pour souder l'argent à 950/1000 est formé de 666,67 d'argent, 233,33 de cuivre et 100,00 de zinc.

PLAQUÉ.

On donne le nom de *plaqué* à des feuilles de cuivre qui sont recouvertes de feuilles d'argent.

Lorsqu'on se propose de plaquer une feuille de cuivre, on la gratte fortement à sa surface, afin d'enlever tous les défauts et de la rendre parfaitement unie ; on la passe ensuite au laminoir de manière à lui donner à peu près le double de son étendue primitive, et on la gratte de nouveau : elle est prête alors à recevoir l'argent.

Si l'on se propose de plaquer au vingtième, on prend un lingot d'argent fin d'un poids égal au vingtième du poids primitif du cuivre : on

l'étend au laminoir, de manière que sa surface soit un peu plus grande que celle du cuivre.

Les deux plaques étant ainsi préparées, on passe sur la surface de la plaque de cuivre une dissolution concentrée d'azotate d'argent ; il se forme sur le cuivre un dépôt d'argent métallique très divisé : on dit alors que la plaque est *amorcée*. On applique la surface amorcée sur la plaque d'argent ; on redresse l'excédant de l'argent sur l'épaisseur du cuivre ; on chauffe les deux plaques au rouge brun, et on les passe au laminoir de manière à réduire leur épaisseur à 1 millimètre environ. Les deux plaques sont alors soudées entre elles de manière à ne plus pouvoir être séparées.

AMALGAMES D'ARGENT.

Le mercure et l'argent s'unissent en toutes proportions, même à froid.

Lorsque l'amalgame d'argent est liquide et qu'on le passe à travers une peau de chamois, la peau retient un amalgame solide très riche en argent, tandis que le liquide qui a filtré ressemble au mercure par sa fluidité et son aspect, et ne retient qu'une très petite quantité d'argent.

On obtient un amalgame cristallisé, connu sous le nom d'*arbre de Diane*, en mêlant 3 parties d'une dissolution saturée d'argent dans l'acide azotique, avec 2 parties d'une dissolution également saturée de mercure dans l'acide azotique, et en introduisant dans cette dissolution 7 parties de mercure alliées à 1 partie d'argent. Au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures, il s'est formé une multitude de cristaux brillants, qui s'étendent en ramifications jusqu'à la surface du liquide.

Un amalgame d'argent cristallisé a donné à l'analyse 65 parties de mercure et 35 parties d'argent. (Berzelius.)

Une tige d'argent qu'on laisse plongée dans du mercure se recouvre à la longue d'un amalgame cristallisé. (M. Daniel.)

Les amalgames d'argent sont décomposés par la chaleur ; le mercure seul se volatilise : mais lorsque l'amalgame n'a pas été chauffé pendant longtemps au rouge vif, l'argent peut contenir quelques millièmes de son poids de mercure.

On trouve souvent du mercure dans l'argent qui provient de l'exploitation des minerais d'argent par amalgamation.

L'amalgame d'argent peut être employé pour argenter le cuivre rouge, le bronze et le laiton. Il suffit de l'appliquer sur les pièces convenablement décapées, de chauffer pour volatiliser le mercure. L'amalgame des argenteurs est, en général, formé de 85 parties de mercure et de 15 parties d'argent. Il paraît certain, cependant, que l'argenture se fait mal avec l'amalgame d'argent : aussi, avant la découverte de l'argenture galvanique, on argentait presque toujours *à la feuille* et *à la sausse*. (Voy. plus loin, *Dorure* et *Argenture*.)

ARGENT ET FER.

Ces deux métaux se combinent ensemble assez difficilement; et, sous ce rapport, l'argent diffère de l'or, qui a une affinité assez grande pour le fer. Il paraît cependant que l'intervention du carbone ou du silicium facilite la combinaison de l'argent avec le fer, car on a préparé des aciers damassés en fondant de l'acier avec 1/500 de son poids d'argent. (MM. Faraday et Stodart.)

ESSAIS D'ARGENT PAR LA COUPELLATION.

Les alliages d'argent et de cuivre peuvent être analysés par la voie sèche ou par la voie humide.

La détermination de l'argent par la voie sèche porte le nom de *coupellation*, parce que l'expérience se fait dans une espèce de petite coupe ou *coupelle*.

Cette opération est fondée sur la propriété que possède l'argent, d'être inoxydable et à peu près fixe à une température rouge, tandis que le cuivre s'oxyde, surtout à la faveur du plomb, et passe dans la coupelle, sur laquelle l'argent, au contraire, s'arrête comme sur un filtre.

Les coupelles sont faites avec des os calcinés au contact de l'air et réduits en poudre fine. Cette cendre est mêlée avec de l'eau; on en forme une pâte molle, qu'on comprime dans un moule, et qu'on dessèche ensuite. Les coupelles sont blanches, légères, poreuses et très friables; elles peuvent absorber facilement leur propre poids de litharge.

Pour déterminer l'oxydation du cuivre et obtenir un bouton d'argent pur, il est nécessaire d'ajouter du plomb à l'alliage. La proportion de ce métal doit augmenter avec celle du cuivre de l'alliage. Avant de procéder à une analyse définitive, on doit donc déterminer d'une manière approximative le titre de l'alliage. Ce titre, en général, est connu d'avance, à quelques millièmes près, car on sait si la matière à analyser est une monnaie, une médaille, un bijou, etc.; mais, dans tous les cas, on peut déterminer approximativement ce titre par un procédé rapide : on passe à la coupelle 0gr,100 d'alliage avec 1 gramme de plomb, et au bout de quelques minutes on obtient un bouton dont le poids donne, à 1 ou 2 centièmes, le titre cherché. On juge d'après cet essai préliminaire de la quantité de plomb qu'il faut ajouter à l'alliage pour le coupeller dans les meilleures conditions possibles.

L'essai se fait ordinairement sur 1 gramme d'alliage; le nombre de milligrammes qui représente le poids du *bouton de retour* indique donc le titre de l'alliage en millièmes. Un bouton du poids de 900 milligrammes représente un alliage à 900 millièmes.

La table suivante donne les quantités de plomb nécessaires pour passer à la coupelle les différents alliages de cuivre et d'argent :

Titres de l'argent.	Plomb nécessaire à la coupellation de 1 gramme d'alliage.
Argent à 1000	0^{gr},3
— 950	3
— 900	7
— 800	10
— 700	12
— 600	14
— 500	16 à 17 grammes.
— 400	
— 300	
— 200	
— 100	
Cuivre pur	

(M. d'Arcet.)

Supposons qu'on ait à faire l'analyse d'un alliage au titre approximatif de 900 millièmes, d'une monnaie, par exemple. On pèse 7 grammes de plomb, quantité indiquée dans le tableau. On porte ce métal dans une des coupelles qui sont rangées dans un moufle, et que l'on a chauffées à une température d'un rouge vif (voy. le fourneau de coupelle, pl. XXV, fig. 6, 7, 8 et 9). Lorsque le plomb est fondu et *découvert*, c'est-à-dire lorsqu'il est devenu brillant, on introduit dans la coupelle, avec une pincette légère et élastique, 1 gramme d'alliage enveloppé dans un petit morceau de papier ou dans une feuille de plomb; il entre bientôt en fusion, et la petite masse liquide, dont la surface est d'abord à peu près plane, devient peu à peu convexe ; elle se recouvre de gouttelettes d'apparence oléagineuse, qui sont de l'oxyde de plomb fondu ; ces gouttelettes sont rapidement absorbées par la coupelle et remplacées aussitôt par d'autres. Des fumées s'élèvent de la surface du liquide, serpentent dans l'intérieur du moufle, et sortent bientôt pour se répandre au dehors.

Cette fumée est produite par du plomb en vapeur qui brûle au contact de l'air. A mesure que l'*œuvre* s'arrondit, les points brillants sont agités d'un mouvement plus rapide. Lorsqu'on juge que le volume de l'alliage a été réduit à peu près aux 2/3, on rapproche la coupelle du bord du moufle; les points brillants disparaissent bientôt, et sont remplacés par des *bandes* irisées, qui sont produites par des couches très minces d'oxyde de plomb.

On rapproche la coupelle du bord du moufle, parce qu'à ce moment une haute température serait nuisible. Le bouton se fixe et devient terne :

il se *voile;* puis tout d'un coup il jette une vive lumière : on dit alors qu'il a produit l'*éclair ;* il redevient terne aussitôt et se solidifie.

Si ce refroidissement avait lieu trop rapidement, l'essai *rocherait*, et il se produirait au-dessus du bouton une sorte de *végétation.*

Il ne reste plus qu'à enlever le bouton, le brosser et le peser.

On juge que l'essai est bon quand le bouton est peu adhérent au bassin de la coupelle, que sa surface extérieure est nette, grenue, d'un blanc mat, et que sa surface supérieure est brillante, bien bombée, sans aucune dépression ni saillie.

Le bouton a été trop chauffé, quand il présente une dépression ou une végétation; il a été trop peu chauffé, quand il adhère fortement à la coupelle, que sa surface est terne, et son pourtour tranchant et à vive arête. Toutefois l'adhérence du bouton et son aplatissement peuvent aussi indiquer un défaut de plomb.

Il faut de grandes précautions et beaucoup d'habitude pour apprécier le titre d'un alliage d'argent par la coupellation. L'exactitude de l'opération est subordonnée à la température du fourneau. Trop de chaleur détermine une perte considérable d'argent par volatilisation et par imbibition dans la coupelle. Si la température est trop basse, il reste du plomb et du cuivre dans l'argent.

Tillet, membre de l'ancienne Académie des sciences et collaborateur de Lavoisier, a fait sur la coupellation des expériences nombreuses, dont nous allons rapporter les principaux résultats :

1° La coupellation donne quelques millièmes de moins pour le titre des alliages d'argent.

2° La perte provient de la volatilisation de l'argent et de son imbibition dans la coupelle.

3° Le bouton n'est pas de l'argent pur; il contient du plomb et du cuivre. En effet, l'analyse par la voie humide indique dans le bouton d'essai un titre compris entre 992 et 998 millièmes. Ce titre peut être évalué, en moyenne, à 996 millièmes. Les boutons d'essai contiennent donc 4 millièmes de métaux étrangers.

4° On observe une diminution du poids du même bouton par chaque nouvelle coupellation.

5° La diminution du poids du bouton cesse d'augmenter avec la proportion de plomb, lorsque le poids de ce dernier métal est à peu près 30 fois plus considérable que celui de l'argent; dans la coupellation, la perte d'argent est donc nulle pendant tout le temps où le plomb est à l'argent dans le rapport de 30 : 1.

6° Il faut d'autant plus de plomb pour coupeller les alliages d'argent, que ces alliages contiennent plus de cuivre.

Cependant cette observation n'est applicable qu'aux alliages dont le titre dépasse 500 millièmes. Le cuivre qui ne contient que quelques

millièmes seulement d'argent n'exige pas plus de plomb pour être essayé à la coupelle qu'un poids égal d'un alliage à 500 millièmes. (Voy. ci-dessus le tableau des quantités de plomb employées pour la coupellation des alliages d'argent et de cuivre.)

M. d'Arcet a confirmé et étendu les expériences de Tillet.

M. Chaudet a vérifié, de son côté, l'exactitude des résultats signalés en 1727 par Dufay, sur la propriété que présente le bismuth de pouvoir servir, comme le plomb, à la coupellation, et il a dressé une table indiquant les meilleures proportions de bismuth qu'il faudrait employer pour affiner l'argent à divers titres. Ces recherches n'ont reçu jusqu'à présent aucune application.

M. Levol, dans un travail sur les phénomènes de l'*éclair* et du *rochage*, a fait connaître plusieurs faits qui intéressent l'art de l'essayeur. Il a constaté qu'une partie du cuivre provenant des alliages passés à la coupellation se retrouve dans les coupelles à l'état de protoxyde ; comme il est nécessaire que les oxydes soient liquéfiés pour pénétrer dans l'intérieur des coupelles, et que les oxydes infusibles, tels que ceux d'étain, de zinc, de nickel, etc., restent entièrement à leur surface, M. Levol pense que le cuivre ne pénètre pas dans la coupelle à l'état de bi-oxyde de cuivre, qui est réfractaire, mais à l'état de protoxyde.

On admettait généralement que le phénomène de l'éclair était dû au dégagement de chaleur produit au moment où l'argent passe de l'état liquide à l'état solide ; mais on pouvait objecter à cette interprétation, que l'éclair cesse de se montrer dans des alliages élevés en titre, et que d'ailleurs la solidification du bouton ne coïncide pas toujours avec l'éclair.

M. Levol a expliqué d'une manière beaucoup plus satisfaisante le phénomène de l'éclair en admettant que l'argent, en passant à l'état solide, abandonne l'oxygène qu'il tenait en dissolution, et que ce gaz est subitement absorbé par le protoxyde de cuivre contenu dans la coupelle sur laquelle repose l'argent. C'est au changement d'état de l'oxygène qui abandonne un liquide pour se fixer sur un corps solide, et à l'action chimique qui l'accompagne, que M. Levol attribue le dégagement de chaleur, et par suite la lumière qui constitue l'éclair.

Si l'essai de l'argent fin ne donne pas lieu à une émission subite de lumière, c'est que l'oxygène dissous par le métal en fusion ne trouve pas de protoxyde de cuivre qui puisse l'absorber, et qu'il passe sous forme gazeuse dans l'atmosphère ; dans ce cas, au lieu de dégager de la chaleur, l'oxygène doit en prendre au bouton.

Le rochage est produit par l'oxygène qui se dégage de l'argent au moment de la solidification de ce métal, et qui projette une certaine quantité de la masse liquide.

La présence de l'or n'empêche pas la dissolution de l'oxygène dans

l'argent fondu ; aussi un alliage formé par ces deux métaux peut-il rocher, même quand la proportion de l'or atteint le quart de celle de l'argent.

Les alliages d'or et d'argent subissent une espèce de liquation au moment du rochage. Un alliage dont la partie projetée contenait 98 d'or et 902 d'argent, présentait dans la partie non soulevée 137 d'or et 863 d'argent. Des expériences nombreuses ont prouvé que, quel que soit le titre d'un alliage, les parties projetées par le rochage contiennent toujours moins d'or que les autres. (M. Levol.)

Pour diminuer autant que possible les chances d'erreur que présente la coupellation de l'argent, on a recours soit à une table de compensation, soit à des *témoins*, c'est-à-dire à des essais faits avec des alliages d'un titre connu.

La formation d'une table de compensation absolument exacte est tout à fait impossible; elle suppose en effet que la coupellation pourrait être faite dans des conditions que l'on reproduirait à volonté. Toutefois il est démontré qu'à certains titres correspond une perte d'argent, qu'une table dressée avec soin peut indiquer d'une manière approximative.

Nous donnons plus bas la table de compensation établie à la monnaie de Paris ; elle présentera un aperçu des pertes éprouvées par les boutons d'essai passés à la coupelle dans les conditions les plus favorables.

Nous ajouterons qu'un essai ne doit rester dans le moufle que le temps nécessaire pour y être coupellé; s'il y était oublié pendant quelque temps, l'argent fondu dans un corps poreux comme une coupelle, et exposé d'ailleurs aux courants d'air qui traversent le moufle, perdrait de son poids. Cette perte serait même plus grande que si l'on chauffait trop fortement l'argent pendant un temps très court.

Table de compensation pour l'essai des matières d'argent.

Titres exacts.	Titres trouvés par la coupellation.	Pertes ou quantités de fin à ajouter aux titres correspondants obtenus par la coupellation.
1000	998,97	1,03
950	947,50	2,50
900	896,00	4,00
850	845,85	4,15
800	795,70	4,30
750	745,48	4,52
700	695,25	4,75
650	645,29	4,71
600	595,32	4,68
550	545,32	4,68
500	495,32	4,68
400	396,05	3,95
300	297,40	2,60
200	197,47	2,53
100	99,12	0,88

Les *témoins* sont des essais que l'on exécute sur un alliage fait avec de l'argent à 1000 millièmes, et représentant d'une manière approximative le titre de l'alliage qu'on examine, et qu'on peut toujours apprécier d'une manière suffisante par une première expérience. Le témoin est passé à la coupelle à côté de l'essai auquel on doit le comparer, et l'on s'attache à le placer dans les mêmes conditions.

Supposons que l'on ait à faire l'analyse d'une médaille ou d'un alliage dont le titre approximatif soit de 950 millièmes; on pèsera 950 milligrammes d'argent pur, et 50 milligrammes de cuivre, et on les passera à la coupelle à côté de 1 gramme d'alliage. Si, par exemple, ce *témoin* a perdu 2 milligrammes après avoir été coupellé, c'est-à-dire s'il laisse un bouton pesant $0^{gr},948$, on retranchera 2 milligrammes du poids du bouton obtenu avec le gramme d'alliage essayé. Les témoins sont surtout utiles dans les cas où les alliages à analyser contiennent de l'or, du platine ou du palladium, parce que ces métaux tendent à amener une surcharge dans le bouton de retour.

En résumé, quoique la coupellation ne puisse pas être considérée comme une opération présentant une exactitude absolue, elle peut, lorsqu'elle est employée par un essayeur habile, donner une approximation de 2 à 3 millièmes.

La coupellation de l'argent tend à être remplacée par la voie humide; la coupellation repose en effet sur un système de compensations qui peut présenter de grands inconvénients et prêter à la fraude.

ESSAIS D'ARGENT PAR LA VOIE HUMIDE.

Nous venons de démontrer que la coupellation, exécutée dans les meilleures conditions, n'accuse pas le titre véritable de l'argent, et que la volatilisation de ce métal et son absorption par les coupelles déterminent un abaissement de titre qui s'élève à 1 millième environ pour l'argent fin, et à 4 ou 5 millièmes pour les alliages monétaires.

Pendant longtemps les directeurs des monnaies étaient obligés d'allier au cuivre 904 à 905 millièmes d'argent pur pour obtenir un alliage que la coupellation, seul mode d'essai légal, fît ressortir au titre de 900 millièmes. Pour répondre aux justes réclamations adressées par les directeurs des monnaies, Gay-Lussac proposa, en 1830, pour l'essai des matières d'argent, un procédé d'une simplicité et d'une exactitude remarquables.

Ce procédé, connu sous le nom de *voie humide de l'argent*, fut d'abord appliqué par Gay-Lussac au bureau de garantie de Paris, et peu de temps après M. d'Arcet le fit exécuter régulièrement au laboratoire des essais de la commission des monnaies.

Aujourd'hui le procédé de Gay-Lussac est adopté par tous les hôtels des monnaies et par un grand nombre d'essayeurs du commerce.

La voie humide de l'argent est fondée sur la propriété que possèdent les chlorures solubles de précipiter complétement l'argent de sa dissolution dans l'acide azotique, sans agir sur les métaux avec lesquels le cuivre peut se trouver allié, en exceptant toutefois le mercure. L'équation, $AgO,AzO^5 + MCl = MO,AzO^5 + AgCl$, rend compte de cette précipitation : M peut être du sodium, du potassium, du calcium, du magnésium, etc., ou des mélanges de ces métaux.

Le chlorure d'argent jouit de la propriété de se rassembler aisément en flocons caillebottés lorsqu'on agite la liqueur où il s'est formé, et de se déposer rapidement en laissant le liquide parfaitement clair et transparent : on peut reconnaître alors s'il reste de l'argent dans la liqueur ou si le chlorure se trouve en excès. Dans le premier cas, la dissolution se trouble par l'addition d'une goutte de chlorure ; dans le second cas, elle précipite par l'azotate d'argent.

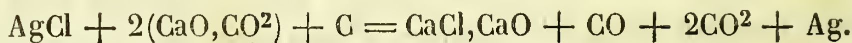
L'analyse des alliages d'argent par une dissolution de chlorure de sodium peut être exécutée de trois manières différentes : 1° On précipite l'argent par un excès de sel marin ; le poids du chlorure d'argent obtenu indique celui de l'argent ; 2° le titre d'une dissolution de sel marin étant connu, on détermine le poids qu'il en faut prendre pour précipiter exactement l'argent contenu dans l'alliage ; 3° le titre de la dissolution de sel marin étant également connu, on détermine le volume qu'il faut en employer pour précipiter l'argent.

De ces trois méthodes, la dernière est celle dont l'exécution est la plus facile. C'est elle qui a été choisie par Gay-Lussac pour analyser par voie humide un alliage de cuivre et d'argent.

Avant de procéder à l'analyse d'un alliage d'argent, il faut préparer : 1° de l'argent à $\frac{1000}{1000}$, c'est-à-dire de l'argent pur ; 2° une dissolution normale de sel marin ; 3° une dissolution décime salée ; 4° une dissolution décime d'argent.

1° Préparation de l'argent pur.

On dissout dans l'acide azotique du commerce de l'argent monétaire ou de l'argent de coupelle ; s'il laisse un résidu qui peut être de l'or, du sulfure ou du chlorure d'argent, on le sépare par décantation : la dissolution étendue d'eau est précipitée par un excès de sel marin. Le chlorure d'argent bien lavé est réduit, à une température d'un rouge vif, dans un creuset de Hesse ou de Beaufay, par 70,4 parties de craie, et 4,2 parties de charbon pour 100 parties de chlorure supposé sec ; il se forme de l'oxychlorure de calcium, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'argent métallique :



$$AgCl + 2(CaO,CO^2) + C = CaCl,CaO + CO + 2CO^2 + Ag.$$

L'argent réduit occupe le fond du creuset ; on le détache de l'oxychlorure de calcium, on le lave, on le redissout dans l'acide azotique pur ; on le précipite une seconde fois par le sel marin, et l'on décompose de nouveau le chlorure d'argent par la craie et le charbon. L'argent est alors parfaitement pur. On le réduit en lames ou en grenailles pour le dissoudre avec plus de facilité dans l'acide azotique.

2° Préparation de la dissolution normale de sel marin.

On donne le nom de *dissolution normale de sel marin* à une dissolution de sel marin dont 1 décilitre, à la température de + 15°, précipite exactement 1 gramme d'argent pur. Pour obtenir cette liqueur normale, il faudrait dissoudre 5gr,414 de chlorure de sodium pur dans l'eau distillée, de manière que le volume du liquide occupât 1 litre à la température de + 15° ; mais il est plus simple de préparer la liqueur normale avec le sel marin du commerce.

On dissout 200 ou 300 grammes de sel marin ordinaire dans 2 litres environ d'eau commune, et l'on filtre la dissolution ; on en évapore quelques grammes pour apprécier la quantité de sel qu'elle contient ; on étend cette liqueur de la quantité d'eau qu'indiquerait le calcul en supposant que le sel fût pur. On précipite 1 gramme d'argent pur dissous dans l'acide azotique, par 1 décilitre de la liqueur salée ; comme cette

dissolution est trop faible, puisque le sel marin n'est pas pur, on achève la précipitation avec un certain nombre de centimètres cubes de liqueur salée décime dont la composition est connue. On note le volume de cette dissolution qui a été employé pour terminer la précipitation de l'argent, et l'on calcule combien on doit ajouter de liqueur décime à la première dissolution, pour la transformer en liqueur normale. Un second essai, avec un nouveau gramme d'argent, donne une approximation déjà très grande, et un troisième permet d'amener la dissolution salée au titre normal.

D'ailleurs, il n'est pas nécessaire que 1 décilitre de cette dissolution précipite très exactement 1 gramme d'argent pur ; il suffit qu'elle se rapproche beaucoup de cet état, et que l'on connaisse rigoureusement la quantité d'argent qu'elle peut précipiter.

3° Préparation de la liqueur décime salée.

On verse 1 décilitre de liqueur normale dans un vase de la capacité de 1 litre qu'on achève de remplir avec de l'eau distillée.

Il est évident que 1 litre de liqueur décime peut précipiter 1 gramme d'argent, et que la millième partie, ou 1 centimètre cube de la même liqueur précipite exactement la millième partie de 1 gramme ou 1 milligramme de ce métal.

4° Préparation de la liqueur décime d'argent.

On dissout 1 gramme d'argent à $\frac{1000}{1000}$ dans 5 ou 6 grammes d'acide azotique pur, et l'on étend la dissolution d'eau distillée, de manière à obtenir exactement 1 litre de liqueur.

La liqueur décime d'argent et la liqueur décime salée sont préparées de telle manière, que lorsqu'on les mêle à volumes égaux, il ne reste plus dans la liqueur d'azotate d'argent, ni de sel marin, mais seulement de l'azotate de soude et du chlorure d'argent, comme l'indique l'équation suivante : $AgO,AzO^5 + NaCl = NaO,AzO^5 + AgCl$.

ESSAI D'UN ALLIAGE DE CUIVRE ET D'ARGENT.

La pipette de 1 décilitre qui sert dans les laboratoires où l'on analyse journellement des alliages d'argent est fixée dans une position verticale, et communique avec un réservoir de cuivre étamé rempli avec la dissolution normale (pl. XXV, fig. 10). La quantité de liquide qui en tombe d'un jet continu représente 100 centimètres cubes. Pour les essais qu'on ne répète pas souvent, la mesure peut se faire en aspirant avec la bouche la liqueur salée, dont on remplit la pipette; on la ferme avec le doigt; on rend l'air lentement jusqu'à ce que le niveau du liquide coïncide avec un

trait tracé sur la pipette, et l'on reçoit dans le flacon où l'alliage a été dissous toute la liqueur qui tombe d'un jet continu.

Comme on se sert toujours de la même pipette, et que, sauf une légère correction nécessitée par les variations de température, elle contient une quantité de sel propre à précipiter 1 gramme d'argent, la première condition à remplir dans les essais par la voie humide est d'opérer sur une quantité d'alliage contenant approximativement 1 gramme d'argent. Lorsqu'on ne connaît pas ce titre d'une manière suffisamment approchée, on le détermine soit par la coupellation, soit en procédant par voie de tâtonnement avec des liqueurs salées normales ou décimes, mesurées, par exemple, dans des pipettes de 1 ou de 2 centilitres.

Le titre étant approximé, on procède de la manière suivante à l'analyse de l'alliage. Nous supposerons que l'on ait à apprécier le titre exact d'une pièce de monnaie. On en prend une quantité représentant à peu près 1 gramme d'argent pur; si l'on admet que la pièce est à la limite légale inférieure, c'est-à-dire à $\frac{897}{1000}$, on trouve, à l'aide de la proportion suivante, la quantité qu'il faut prendre de cet alliage pour opérer sur 1 gramme d'argent :

$$897 : 1000 :: 1000 : x;$$
$$x = 1{,}115.$$

On pèse donc 1gr,115 de cet alliage, on l'introduit dans un flacon à l'émeri de 2 décilitres environ; on le dissout au bain-marie dans 5 ou 6 centimètres cubes d'acide azotique pur à 32° Baumé; on chasse avec un soufflet, dont la buse porte un tube de verre, les vapeurs nitreuses dont l'atmosphère du flacon est remplie, et l'on introduit dans le flacon, au moyen de la pipette, 100 centimètres cubes de liqueur normale.

On secoue vivement le flacon pendant deux ou trois minutes, avec la main ou au moyen d'un agitateur mécanique (pl. XXV, fig. 11), qui permet d'agiter plusieurs flacons à la fois : la liqueur devient alors claire, et le précipité de chlorure d'argent tombe rapidement au fond du flacon.

On prend une petite pipette sur laquelle sont marqués deux traits, correspondant à 1 et à 2 centimètres cubes, et qui est graduée de la même manière que celle d'un décilitre, c'est-à-dire qu'il ne faut compter que le liquide qui tombe d'un jet continu. La goutte que la capillarité retient à l'extrémité effilée de la pipette n'est pas comprise dans la graduation, ainsi que la quantité de liquide qui mouille la paroi du verre. Cette graduation permet de multiplier les mesures de liqueurs titrées sans qu'il soit utile de laver et de sécher les pipettes après chaque opération.

La liqueur étant éclaircie par l'agitation, on prend 1 centimètre cube de liqueur décime salée dans la petite pipette, et on la laisse tomber dans

le flacon où l'on a déjà introduit 1 décilitre de liqueur normale salée. S'il reste encore de l'argent à précipiter, on le reconnaît au nuage blanc qui se forme dans la liqueur ; on agite de nouveau et l'on verse dans la liqueur éclaircie un second centimètre cube de dissolution décime.

Supposons qu'après avoir ajouté 3 centimètres cubes de liqueur décime, et avoir observé trois fois un nuage blanc, l'addition d'un quatrième centimètre cube ne produise plus de précipité ; il est évident que ce quatrième centimètre cube, n'ayant déterminé aucun trouble, ne doit pas être compté. Le troisième a formé un précipité ; mais a-t-il été employé entièrement ou seulement en partie ? quelle est la fraction qui a servi ? Cette question ne pouvant être décidée, on admet que la moitié seulement du troisième centimètre cube de liqueur décime a été utile ; l'erreur résultant de cette évaluation arbitraire ne peut dépasser un demi-millième, puisque 1 centimètre cube de liqueur décime de sel marin correspond à 1 milligramme d'argent.

En résumé, l'argent contenu dans 1,115 d'alliage a été précipité : 1° par 1 décilitre de liqueur normale qui représente 1 gramme d'argent pur ; 2° par $2^{cc},5$ de liqueur décime salée représentant $2^{milligr},5$ d'argent. La quantité d'alliage soumise à l'analyse contient donc $1^{gr},000 + 0^{gr},0025 = 1,0025$ d'argent. Pour avoir le titre de l'alliage, on pose la proportion suivante :

$$1{,}115 : 1{,}0025 :: 1000 : x;$$
$$x = 0{,}899.$$

La pièce de monnaie était donc au titre de $\frac{899}{1000}$.

Nous avons vu que les liqueurs décimes de sel marin et d'argent se précipitent exactement l'une par l'autre lorsqu'on les mêle à volume égal. Si l'alliage, essayé sous le poids indiqué ci-dessus, après avoir été précipité par 1 décilitre de liqueur normale, ne se troublait pas avec 1 millième de liqueur décime de sel marin, on neutraliserait d'abord ce millième par 1 centimètre cube de liqueur décime d'argent.

La liqueur éclaircie par l'agitation se trouverait ainsi ramenée à ce qu'elle était après son mélange avec le décilitre de liqueur normale. On y introduirait successivement autant de centimètres cubes de liqueur décime d'argent qu'il en faudrait pour arriver à n'avoir plus de nuage. Supposons qu'il ait fallu employer 4 centimètres cubes de liqueur décime d'azotate d'argent, le dernier centimètre cube n'ayant pas servi, on ne le compte pas, et l'on prend la moitié du troisième. Les $1^{gr},115$ d'alliage doivent donc contenir $1,0000 - 0,0025$ d'argent, ou $0^{gr},9975$; pour avoir le titre de l'alliage, on établira la proportion suivante :

$$1{,}115 : 0{,}9975 :: 1000 : x;$$
$$x = 0{,}8946.$$

Une pareille monnaie serait hors des limites légales, puisque son titre serait de 894 millièmes.

Nous avons supposé que la liqueur normale salée pouvait toujours précipiter exactement 1 gramme d'argent par décilitre; mais nous n'avons pas tenu compte des variations de température qui amènent une augmentation ou une diminution de volume du liquide, et conséquemment un affaiblissement ou une concentration de la liqueur normale.

Ces dilatations ou ces contractions correspondent à des changements dans le titre de la liqueur salée, dont les coefficients se trouvent indiqués dans une table dressée par Gay-Lussac. Toutefois, il est préférable d'examiner l'état de la liqueur normale lorsqu'on se propose de faire un essai. A cet effet, on dissout dans l'acide azotique 1 gramme d'argent à 1000 millièmes qu'on précipite par 1 décilitre de liqueur normale, et l'on examine ensuite l'état de la dissolution en procédant avec les liqueurs décimes de sel marin et d'argent, comme s'il s'agissait d'une analyse. Supposons que la température s'étant élevée, et que la liqueur normale de sel marin s'étant trouvée trop faible, on ait besoin, pour achever la précipitation, d'un demi-centimètre cube de dissolution décime salée; c'est que la liqueur normale est trop faible d'un demi-millième. Si au contraire il fallait, indépendamment de la liqueur normale, pour précipiter complétement le gramme d'argent fin, 1 millième de dissolution décime d'argent, c'est que la liqueur normale serait trop forte de 1 millième, puisqu'elle aurait pu précipiter $1^{gr},000 + 0^{gr},001$ d'argent. Dans le premier cas, il faudrait retrancher un demi-millième de tous les titres; dans le deuxième, il faudrait les élever de 1 millième.

Des divers métaux qui accompagnent l'argent dans les alliages du commerce, le mercure est le seul dont la présence s'oppose à leur analyse par la voie humide; il absorbe une certaine quantité de chlore : le titre que l'on obtient est donc toujours trop élevé.

Lorsque le mercure se rencontre dans les lingots d'argent, il est toujours facile de reconnaître sa présence; le mercure empêche en effet le chlorure d'argent de se colorer à la lumière, et s'oppose aussi à l'éclaircissement des liqueurs. Si la proportion du mercure est au-dessous de 1 millième, on peut reconnaître ce métal en dissolvant quelques grammes de l'alliage dans l'acide azotique, et en versant dans la dissolution une quantité de sel marin insuffisante pour précipiter tout l'argent. Le mercure se précipite et se concentre dans les premières portions de chlorure d'argent qui ne se colore plus sous l'influence de la lumière.

La méthode suivante permet d'éviter les inconvénients qui résultent de la présence du mercure dans les essais d'argent par la voie humide.

La prise d'essai étant dissoute à la manière ordinaire dans l'acide azotique, on y verse successivement 25 centimètres cubes d'ammoniaque caustique, et 1 décilitre de liqueur normale; puis on sursature l'excès

d'ammoniaque par 20 centimètres cubes d'acide acétique, et l'on continue l'opération comme d'ordinaire. (M. Levol.)

Gay-Lussac a vérifié l'exactitude de ces résultats, et a démontré que l'acétate de soude peut être substitué à l'ammoniaque et à l'acide acétique. Il est à supposer que lorsqu'une liqueur de laquelle on précipite l'argent contient, au lieu d'acide azotique libre, de l'acide acétique, le mercure n'agit plus sur les chlorures alcalins, et que sa présence cesse d'être nuisible dans les essais par voie humide.

Lorsqu'on sait d'avance qu'un alliage d'argent contient du mercure, il est plus simple d'ajouter à la dissolution azotique de l'acétate de soude, comme l'a recommandé Gay-Lussac; mais quand on a reconnu la présence du mercure seulement au moment où l'on exécute l'analyse de l'alliage, l'emploi de l'ammoniaque caustique et de l'acide acétique donne encore un résultat exact dans le cas où l'on se trouverait dans l'impossibilité, faute de matière, de répéter l'analyse de l'alliage.

Il arrive quelquefois que l'argent est mêlé à du sulfure d'argent; ce composé, bien que dissous dans une quantité considérable de métal, résiste à l'action de l'acide azotique.

Il est toujours facile de reconnaître la présence du sulfure d'argent, parce qu'au moment de la dissolution de l'alliage dans l'acide azotique, le résidu ne se dépose pas en flocons noirs, volumineux, comme l'or, mais se divise en un précipité brun grisâtre, fin, difficile à rassembler. Il faut alors ajouter à la dissolution azotique de l'alliage 8 ou 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, et maintenir ce mélange pendant un quart d'heure environ dans un bain-marie d'eau bouillante : le sulfure d'argent entre peu à peu en dissolution, et l'analyse se fait à la manière ordinaire.

Les lingots d'argent contiennent quelquefois du palladium ou du nickel. Ces métaux donnent, en se dissolvant dans l'acide azotique, des dissolutions colorées, mais leur présence n'altère en rien l'exactitude des essais par voie humide.

ESSAI A LA GOUTTE.

Nous avons dit que les lingots à bas titre ne sont pas homogènes, et que les liquations qui se produisent même dans des alliages très riches en argent amenaient des variations de titres qui pouvaient s'élever jusqu'à 100 millièmes. Ainsi, dans les lingots dont le titre est de 500 millièmes environ, les parties supérieures contiennent souvent 30, 40 et 50 millièmes d'argent de plus que les parties centrales. Les alliages de ce genre ne peuvent donc être analysés avec exactitude sans une prise

d'essai particulière. Il faut les fondre dans un creuset de terre surmonté de son couvercle, et en présence d'une petite quantité de charbon en poudre pour empêcher le cuivre de s'oxyder ; on brasse la masse liquide avec une tige de fer recouverte d'un lut argileux et terminée en forme de cuillère, et l'on prend une petite quantité d'alliage qu'on réduit en grenailles en le coulant dans de l'eau. La composition de ces grenailles représente la composition moyenne de l'alliage, et on les analyse à la manière ordinaire. Cette prise d'essai a reçu le nom d'*essai à la goutte*.

FABRICATION DES MONNAIES ET DES MÉDAILLES.

La fabrication des monnaies comprend deux séries d'opérations bien distinctes :

1° La fusion des métaux, la coulée de l'alliage, le laminage, le découpage, l'ajustage, les recuits, le machinage et le blanchiment;

2° Le frappage des pièces.

L'argent qui sert à la fabrication des monnaies provient pour la plus grande partie des ateliers d'affinage. Cependant on convertit aussi en espèces monétaires les piastres américaines qui ne sont pas aurifères.

Après avoir déterminé le titre des lingots d'argent, et calculé la quantité de cuivre qu'il faut ajouter à ces lingots pour obtenir un alliage au titre de 900 millièmes, on introduit l'argent et le cuivre dans un grand creuset de fer forgé qui peut contenir 800 kilogrammes d'alliage.

Ce creuset est chauffé avec du bois bien sec, et porté à une température d'un rouge vif.

Les matières recouvertes de poussier de charbon entrent peu à peu en fusion ; on les brasse à plusieurs reprises avec un instrument de fer enduit de terre à poêle.

Lorsque la masse est bien mêlée et suffisamment chaude, on en prend, avec une cuiller de fer, une *goutte*, c'est-à-dire une petite quantité, qu'on coule dans une très petite lingotière.

On soumet immédiatement à l'essai ce petit lingot dont le poids est de 15 à 25 grammes, et l'on corrige, s'il y a lieu, le titre de la masse entière contenue dans le creuset, en y ajoutant, soit du cuivre, soit de l'argent fin, ou un alliage d'une composition connue.

Lorsque la masse a été portée à une température convenable, et qu'elle est homogène, on procède à la coulée. On puise dans le creuset la matière liquide avec des *poches de fer*, espèces de grandes cuillers recouvertes d'argile, avec lesquelles on remplit les lingotières.

Chaque lingotière se compose de deux mâchoires de fonte très épaisse, qui sont mobiles, et se joignent ou s'écartent à volonté ; l'une de ces mâchoires porte deux canaux, longs de 45 à 50 centimètres, et dont

la profondeur et la largeur varient avec les pièces que l'on veut fabriquer.

Le poids des lames destinées à être converties en pièces de 5 francs est d'environ 1 kilogramme.

Depuis quelque temps on a essayé, avec succès, de couler des lames plus épaisses du poids de 1500 grammes, et M. Dierickx, directeur de la Monnaie de Paris, a imaginé un système de coulage fort ingénieux, à l'aide duquel un seul ouvrier peut tour à tour ouvrir et fermer quatre séries de lingotières, formant un ensemble de 12 lingotières; de sorte qu'en moins d'une heure et demie, les 800 kilogrammes d'alliage monétaire sont coulés en lames.

Les lames portent des *barbes* ou *toiles* qu'on enlève rapidement avec une cisaille circulaire ou *ébarboir.*

Les lames ébarbées sont réunies en paquets et recuites au rouge sombre pendant quinze à vingt minutes, dans un four à sole tournante, disposé de manière à y laisser entrer le moins d'air possible. Ces lames étant retirées du four et refroidies, on les passe plusieurs fois au laminoir; et quand elles commencent à devenir roides et élastiques, on les recuit une seconde fois.

Après ce double recuit et un grand nombre de passes au laminoir, les lames, dont la longueur a plus que triplé sans que leur largeur se soit sensiblement accrue, ont acquis une épaisseur convenable.

On les soumet à l'action d'un emporte-pièce ou *découpoir*, et on les débite en *flans*. Ces flans sont pesés un à un, *grattés* avec un instrument particulier, lorsqu'ils sont trop lourds, pesés de nouveau, et soumis au *machinage*.

L'opération du machinage, qui consiste à relever les bords des flans, a surtout pour but de faire mieux ressortir la bordure des pièces au monnayage.

Les flans machinés doivent subir, avant d'être frappés, un nouveau recuit. Pendant qu'ils sont rouges, on les immerge dans un vase contenant un mélange d'eau et d'acide sulfurique, marquant 5° à l'aréomètre. Cette eau acidulée enlève le cuivre oxydé de la surface des flans, et met à nu l'argent presque pur qui est alors d'un blanc mat.

Les flans, lavés à plusieurs reprises, et desséchés dans une bassine de cuivre, à double fond, où l'on fait circuler de la vapeur d'eau, n'ont plus à subir qu'une opération qui a pour but de leur donner l'empreinte.

Les flans sont convertis en pièces de monnaie par l'empreinte qu'ils reçoivent, soit par la percussion avec des *balanciers*, soit par la pression à l'aide des *presses monétaires*. Sur l'un ou sur l'autre de ces instruments, sont montés des *coins* et une virole qui est pleine ou brisée en trois morceaux, suivant les espèces qu'on fabrique; ces coins et ces viroles sont

disposés de manière à donner, d'un seul et même coup, les empreintes des surfaces et de la tranche de chaque pièce.

Les pièces, après avoir reçu les empreintes, peuvent être rejetées et rapportées à la fonte pour trois causes, qui sont :

1° Le défaut de titre, quand la tolérance est dépassée, c'est-à-dire quand l'argent ou l'or ne sont pas compris dans les limites légales ;

2° L'inégalité de poids entre les pièces, quoique sur une pesée de 20 kilogrammes la tolérance du poids ait été trouvée dans les limites ;

3° Le défaut de pureté des surfaces, les empreintes imparfaites, etc.

Les presses monétaires, établies à la Monnaie de Paris par M. Thonnelier ont complétement remplacé les anciens balanciers, beaucoup moins parfaits sous tous les rapports.

Cinq de ces nouvelles presses, employées au monnayage des pièces de 5 francs, peuvent produire 500 à 600 000 francs par jour. C'est à peu près la quantité de monnaie que l'on fabrique.

Les presses monétaires peuvent au besoin fabriquer :

Pièces de	5 francs	50 à 55	pièces par minute.
—	2 —	55 à 60	—
—	1 —	60 à 65	—
—	50 centimes	65 à 70	—
—	20 —	70 à 80	—

Dans la pratique, on peut dire que chaque presse fournit environ 20 000 pièces par journée de dix heures.

La fabrication des flans destinés aux médailles ne diffère pas de celle des flans monétaires ; seulement les flans destinés aux médailles ne sont pas machinés ; ils ne sont pas non plus pesés avec le même soin que les flans monétaires, parce qu'ils doivent nécessairement perdre de leur poids pendant le cours de la frappe, et qu'il n'est pas possible d'apprécier d'avance cette perte.

Quelquefois on coule les médailles et on les achève avec le balancier. Cette pratique est surtout usitée pour les médailles dont le relief est considérable.

La fabrication des médailles n'est point soumise, comme celle des monnaies, à des règles fixes et déterminées par une loi, relativement à leur épaisseur, au diamètre et au relief, ou à la forme des coins qui servent à les frapper ; aussi la presse monétaire n'a-t-elle pu être substituée au balancier pour la frappe des médailles.

Le nombre des recuits qu'on fait subir aux médailles, ainsi que le nombre de coups de balanciers qu'elles reçoivent, est subordonné au relief de la gravure, au diamètre des médailles et à la dureté des métaux dont elles se composent.

Elles reçoivent, suivant leur diamètre, un, deux ou trois coups avant

d'être recuites ; cette opération est recommencée autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir des gravures parfaitement pures.

Avant d'être soumises au dernier coup de balancier, les médailles d'argent sont *blanchies* avec le plus grand soin par le même procédé que les flans monétaires ; les médailles de bronze et de cuivre sont *patinées*.

ARGENTURE DES GLACES.

Un grand nombre de matières organiques décomposent les sels d'argent, et en séparent ce métal en couches brillantes qui adhèrent fortement au verre. M. Liebig a depuis longtemps constaté cette propriété dans l'aldéhyde.

M. Drayton, chimiste anglais, a le premier essayé de déposer sur les glaces une couche d'argent métallique pouvant remplacer l'amalgame d'étain dont on se sert pour l'étamage des glaces.

Dans ces dernières années, on a établi à Paris une usine qui a livré au commerce des glaces argentées de la plus grande beauté.

L'opération s'exécute de la manière suivante. On dissout dans 80 grammes d'eau distillée 40 grammes d'azotate d'argent pur et neutre. On y ajoute :

1° 5 grammes d'une liqueur faite avec 25 parties d'eau distillée, 10 parties de sous-carbonate d'ammoniaque, et 10 parties d'ammoniaque à 13° de l'aréomètre ;

2° 2 grammes d'ammoniaque à 13° ;

3° 120 grammes d'alcool à 36°.

On abandonne cette liqueur à elle-même, pour qu'elle s'éclaircisse. Après l'avoir décantée ou filtrée, on y verse une goutte d'*esprit de cassia* par gramme de liqueur. (On donne le nom d'*esprit de cassia* à un mélange de parties égales d'alcool à 36°, et d'huile essentielle de *laurus cassia*.) On agite le mélange et on le filtre au bout de quelques heures. Avant de le mettre en contact avec la glace à argenter, on y ajoute 1/78 d'*esprit de girofle* (dissolution de 100 parties d'essence de girofle dans 300 parties d'alcool à 36°).

La glace que l'on veut argenter doit avoir été préalablement nettoyée avec de la cendre, lavée et séchée à 35 ou 36°.

On applique alors sur la glace le mélange précédent, que l'on chauffe à 40° environ.

Il se fait une précipitation d'argent ; et après deux ou trois heures, le dépôt métallique est suffisamment épais : on décante la liqueur qui sert à de nouvelles opérations.

Le dépôt d'argent est lavé et séché, et on le recouvre d'un vernis.

On a indiqué récemment, pour argenter les glaces, un procédé fort

simple, qui, consiste à laisser pendant deux ou trois jours en contact avec la glace une liqueur formée d'un mélange de 30 grammes d'ammoniaque, 60 grammes d'azotate d'argent, 90 grammes d'alcool et 90 grammes d'eau, et d'une dissolution de 15 grammes de glucose dans 1/2 litre d'alcool étendu de 1/2 litre d'eau. (MM. Thomson et Mellish.)

MINÉRAUX ARGENTIFÈRES.

Argent natif.
Sulfure d'argent.
Sulfure d'argent combiné avec les sulfures de cuivre, d'antimoine, d'arsenic, de plomb, de bismuth.
Séléniure.
Séléniure cuivreux.
Tellurure simple.
Tellurures aurifères.
Arséniure.
Carbonate.
Chlorure.
Iodure.
Antimoniures.
Amalgame.
Aurure.

L'argent se trouve en outre mélangé en très petite proportion, soit à l'état métallique, soit à l'état de sulfure, dans un grand nombre de minéraux dont voici les principaux : les pyrites arsenicales, le mispickel, les cuivres gris, le bismuth et le mercure natifs, la galène, le séléniure de plomb, et plus rarement le cuivre pyriteux, le sulfure d'antimoine et la blende.

L'eau de mer contient une très petite quantité d'argent qui peut être évaluée à 0,00000001 au moins; ce fait s'explique aisément, car on sait que le sulfure d'argent est attaqué et dissous par les eaux qui tiennent du chlorure de sodium en dissolution. Le sel marin brut, et surtout les cendres des fucus, renferment une quantité d'argent plus considérable que celle qu'on trouve dans les eaux de mer; on trouve aussi dans les fucus des traces de cuivre et de plomb. La plupart des minerais métalliques renferment de petites quantités d'argent; les minéraux oxydés sont généralement moins riches en argent que les minéraux sulfurés; et, parmi ces derniers, les sulfures de plomb, de cuivre, de zinc contiennent plus d'argent que les sulfures de fer. Les métaux extraits de ces minéraux (et même les métaux dont les minerais ne contiennent que des traces d'argent, comme le fer et l'étain) doivent donc renfermer des traces d'argent; en effet, on a trouvé dans le zinc et l'étain du commerce de très petites quantités d'argent. Enfin, on a signalé la présence de traces d'argent dans le sel gemme, dans les cendres des végétaux, dans le sang des animaux, etc.; de sorte qu'on peut regarder l'argent, de même que le fer et le cuivre, comme un des corps les plus répandus dans la nature. (MM. Malaguti, Durocher et Sarzeaud.)

Les minerais d'argent appartiennent en général aux terrains anciens.

On les trouve en filons dans les gneiss, les schistes micacés, les schistes argileux, les calcaires intermédiaires et les porphyres : ils existent aussi en masses considérables dans les bancs calcaires.

L'argent se rencontre souvent à l'état natif; il peut être cristallisé en cubes ou en octaèdres; il se trouve aussi en fibres contournées en dendrites ou en grains de grosseur très variable : on cite des masses d'argent natif qui pèsent jusqu'à 100 kilogrammes; il n'est pas démontré cependant que ces masses soient de l'argent pur. L'argent natif contient toujours un peu de fer, de cuivre, ou d'or.

Les espèces minérales qui servent surtout de base à l'extraction de l'argent sont le sulfure d'argent, le sulfo-antimoniure d'argent, l'antimoniure d'argent et le chlorure d'argent.

La France possède des mines d'argent. On cite principalement celles de Sainte-Marie-aux-Mines, dans les Vosges, qui sont formées par des filons de cuivre sulfuré gris argentifère; celles d'Allemont, dans le département de l'Isère.

Les principales mines d'argent de l'Europe sont celles de Saxe, de Bohême, de Hongrie et de Transylvanie.

En Norwége, on cite celle de Kongsberg, qui contient principalement de l'argent natif. L'Espagne, la Sibérie, possèdent plusieurs mines d'argent.

Les mines d'argent les plus abondantes sont celles de l'Amérique.

MÉTALLURGIE DE L'ARGENT.

Parmi les différentes exploitations qui produisent de l'argent, il faut distinguer celles dans lesquelles l'extraction de ce métal est accessoire, et celles qui ont spécialement pour but l'extraction de l'argent.

Les minerais dont le traitement fournit accessoirement de l'argent sont les sulfures de plomb argentifères et les cuivres pyriteux argentifères; on les nomme *minerais de plomb* ou *de cuivre argentifères.*

On emploie deux procédés différents pour l'extraction de l'argent.

1° Le procédé d'*amalgamation* a pour résultat d'isoler l'argent à l'état métallique, de le combiner avec le mercure et de former ainsi un amalgame qui est liquide à la température ordinaire et très lourd, de sorte qu'il peut se séparer facilement de la masse sans qu'il soit nécessaire de la chauffer. On obtient ensuite l'argent en distillant l'amalgame.

2° Dans le procédé de *fondage*, on obtient des alliages d'argent et de plomb qu'on oxyde en les maintenant à une température élevée sous l'influence d'un courant d'air; il se forme ainsi de la litharge qui entre en fusion et s'écoule, et il reste de l'argent presque pur sur la sole du four-

neau. Ce mode de séparation de l'argent et du plomb porte le nom de *coupellation.*

3° Les minerais de cuivre argentifères sont quelquefois traités par *liquation*. Cette méthode consiste à préparer du *cuivre noir*, puis à fondre ce cuivre avec du plomb qui s'empare de l'argent et qu'on soumet ensuite à la coupellation.

I. PROCÉDÉ D'AMALGAMATION.

Il existe deux méthodes d'amalgamation très différentes : l'une est suivie en Europe, principalement à Freyberg ; l'autre est employée en Amérique.

1° Amalgamation de Freyberg.

Le minerai que l'on exploite à Freyberg contient du sulfure d'argent disséminé dans une grande quantité de pyrite de fer, d'autres sulfures, et d'une gangue saline ou terreuse. On mélange les minerais de telle façon qu'ils contiennent environ 2 millièmes et demi au plus d'argent, et 35 pour 100 de sulfure de fer.

Le mélange une fois préparé présente la composition suivante :

Quartz et sulfate de baryte	27,8
Carbonate de chaux	5,0
Carbonate de magnésie	3,0
Carbonate de fer	4,5
Carbonate de cuivre	1,2
Carbonate de plomb	4,0
Bisulfure de fer	28,5
Mispickel	19,8
Argent	0,2

(M. BERTHIER.)

L'argent se trouve dans le minerai à l'état de sulfure ; dans cet état, il ne produirait pas d'amalgame, il est indispensable de le transformer en chlorure. On mélange intimement le minerai avec un dixième de son poids de sel marin, et l'on soumet le mélange au grillage dans un four à réverbère ; la plus grande partie de l'argent se convertit alors en chlorure, et il se forme en outre des sulfates de soude, de fer, de cuivre, de chaux, de magnésie, de plomb, des chlorures de fer, de cuivre, de l'oxyde de fer, des acides arsénieux, sulfureux, etc.

Après le grillage, le minerai est passé au crible et réduit en une poudre aussi fine que possible dans des moulins qui ressemblent aux moulins à farine.

La poudre ainsi obtenue est placée dans des tonnes qui sont traversées par un axe horizontal ; on l'humecte et on la met en contact avec du fer

forgé en petites plaques, qui est destiné à réduire le chlorure d'argent (1). On fait tourner ces tonnes pendant une heure ; on introduit dans chacune d'elles 500 kilogrammes de minerai grillé en poudre, 150 litres d'eau et 50 kilogrammes de fer forgé en plaquettes. Lorsque la masse a acquis une consistance convenable, on ajoute 250 kilogrammes de mercure, et l'on fait tourner de nouveau les tonnes pendant dix-huit heures. On remplit ensuite presque entièrement les tonnes d'eau, et on les fait tourner plus lentement pour rassembler le mercure. On retire le mercure des tonnes, on fait arriver les boues dans une tonne fixe à axe vertical, et on les soumet pendant vingt à vingt-deux heures à l'action d'un agitateur qui sépare les dernières parties de l'amalgame. On laisse ensuite déposer les boues, et l'on retire, par concentration, le sulfate de soude contenu dans les eaux de lavage.

Comme l'amalgame contient une grande quantité de mercure en excès, on le passe à travers des sacs de toile ; le mercure excédant s'écoule, tandis que l'amalgame reste dans les sacs. Le mercure qui s'est écoulé renferme encore de l'argent ; il est mis en réserve pour une autre opération.

L'amalgame sec est formé de 82,35 de mercure et de 17,65 d'argent et d'autres métaux.

Pour retirer l'argent contenu dans l'amalgame, il suffit de le soumettre à la distillation ; le mercure se volatilise et l'argent reste.

Cette opération se fait par une véritable distillation *per descensum.*

On place l'amalgame sur des plateaux de fer circulaires disposés les uns sur les autres ; on recouvre le tout d'une cloche de fer qui plonge dans de l'eau ; on fait rougir les parois extérieures de la cloche au moyen d'un fourneau qui les entoure (pl. XXV, fig. 5). Les vapeurs de mercure se condensent dans la cuve remplie d'eau. La distillation dure sept ou huit heures.

L'alliage qui provient de la distillation de l'amalgame renferme :

Argent	69,00
Cuivre	28,20
Plomb	0,73
Nickel	0,34
Arsenic	0,40
Antimoine	0,30
Mercure	0,20

Pour le purifier, on le fond à trois reprises au contact de l'air, afin

(1) D'après les expériences de M. Winkler et de MM. Malaguti et Durocher, l'action réductive du fer sur le chlorure d'argent devient beaucoup plus énergique par suite du contact du fer et du mercure ; ces deux métaux constituent probablement un couple voltaïque, et le courant électrique ainsi produit tend à opérer la décomposition du chlorure d'argent.

d'oxyder les métaux étrangers, et l'on obtient un alliage au titre de 750 millièmes, qui est livré dans cet état au commerce.

Dans ces dernières années, on a essayé de substituer à l'amalgamation des mattes cuivreuses des méthodes moins dispendieuses dans lesquelles l'emploi du mercure est complétement supprimé. Le procédé appelé *procédé Augustin*, du nom de l'inventeur, consiste à griller en deux fois les mattes réduites en poudre impalpable de manière à décomposer les sulfates qui se forment dans la première période du grillage; on ajoute ensuite dans le four de grillage du sel marin qui fait passer l'argent à l'état de chlorure. La masse refroidie est traitée par une dissolution de sel marin qui dissout le chlorure d'argent; l'argent est précipité par le cuivre métallique et soumis au raffinage ordinaire.

Cette méthode est employée à Freyberg; elle s'applique difficilement aux mattes plombifères qui tendent à s'agglomérer pendant le grillage, en sorte que la chloruration de l'argent devient difficile. De plus, il se forme du chlorure de plomb qui est peu soluble dans la dissolution de sel marin et qui entraîne en se déposant une certaine quantité d'argent.

Dans le procédé de M. Liervogel, le grillage est conduit avec des précautions particulières, de manière à décomposer les sulfates de fer et de cuivre sans que le sulfate d'argent soit altéré; la matte grillée est reprise par l'eau chaude qui dissout le sulfate d'argent; cette dissolution est ensuite précipitée par le cuivre métallique. Le sulfate de plomb étant insoluble, cette méthode s'applique très bien aux mattes plombifères.

2° Amalgamation américaine.

Ce procédé d'amalgamation, qui diffère beaucoup de celui qu'on suit en Allemagne, a été décrit d'une manière très précise par M. Boussingault.

Le minerai, bocardé d'abord à sec, est broyé ensuite avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il ait acquis une grande finesse. Les boues argentifères que l'on obtient ainsi sont mélangées avec 2 ou 3 pour 100 de sel marin, et abandonnées pendant plusieurs jours dans une grande cuve qui peut contenir jusqu'à 1200 quintaux du mélange.

On prépare le *magistral*, qui est un mélange d'oxyde de fer et de sulfate de cuivre, en grillant de la pyrite de cuivre réduite en poudre. On ajoute 1 ou 1 1/2 de magistral pour 100 parties de minerai.

On introduit par fractions dans la masse, le mercure destiné à former l'amalgame; la quantité de mercure varie avec la richesse du minerai; on emploie en général 6 ou 8 parties de mercure pour 1 partie d'argent à extraire.

On fait piétiner les matières par des chevaux afin de les diviser et de les mélanger exactement.

L'amalgameur observe avec soin l'aspect du mercure : si sa surface est légèrement grise, et que le métal se réunisse facilement, c'est que l'amalgamation marche bien ; si le mercure est très divisé, et qu'il présente une couleur foncée, c'est qu'on a introduit trop de magistral dans le tas que l'on nomme *tourte :* on dit alors que la *tourte a trop chaud ;* il faut ajouter de la chaux pour la *refroidir*.

Si le mercure conserve son brillant et sa fluidité, c'est que le magistral fait défaut : on dit que la *tourte a froid ;* il faut la *réchauffer*, et l'on ajoute du magistral.

Au bout de plusieurs jours, l'amalgame est très divisé et ressemble à de la limaille d'argent ; on introduit alors dans la masse une nouvelle quantité de mercure.

Lorsqu'on pense que l'amalgamation est terminée, on ajoute encore du mercure, on fait courir les chevaux pendant deux ou trois heures pour réunir l'amalgame ; on le lave à grande eau, on le filtre dans des sacs de coutil, comme dans le procédé allemand, et on le soumet à la distillation.

Théorie de l'amalgamation américaine.

Il est assez facile de se rendre compte de la théorie du procédé américain.

Le sulfate de cuivre, en présence du sel marin, se transforme complétement en bichlorure de cuivre ; ce composé réagit sur le sulfure d'argent, le change en chlorure d'argent en passant lui-même à l'état de sulfure de cuivre.

Le chlorure d'argent, une fois formé, se dissout dans la liqueur qui contient du chlorure de sodium et produit un sel double qui est facilement réduit par le mercure.

Lorsque le magistral est en excès, il se forme trop de bichlorure de cuivre qui, réagissant sur le mercure et sur l'argent, les transforme en chlorures ; c'est pour éviter cet inconvénient que les amalgameurs ajoutent de la chaux, qui décompose une partie du bichlorure de cuivre.

Dans l'amalgamation américaine la perte de mercure est considérable. On pourrait économiser le mercure en transformant d'abord tout le sulfure d'argent en chlorure par l'action du sel marin et du magistral en excès, et en ajoutant ensuite dans la tourte du fer qui réduirait le chlorure d'argent ; le mercure serait alors exclusivement destiné à dissoudre l'argent réduit. (M. Boussingault.)

Amalgamation à chaud.

Le procédé d'amalgamation à froid que nous venons de décrire est désigné en Amérique sous le nom de *benefizio de patio ;* il a été inventé par Médina, vers le milieu du XVIIe siècle. Il convient aux minerais qui ne sont

principalement formés que de sulfure d'argent; ceux qui renferment de l'argent natif ou du chlorure et du bromure d'argent en quantité assez considérable sont soumis à un autre mode de traitement, le *benefizio de cazo*, qui a été imaginé par Alonzo Barba.

Les minerais sont d'abord réduits en poudre fine; on les mélange avec 1/5 ou 1/10 de leur poids de sel marin et on les fait bouillir avec de l'eau et du mercure dans des chaudières de cuivre. Le chlorure et le bromure d'argent se dissolvent dans la dissolution de sel marin et sont décomposés par le cuivre métallique; l'argent réduit s'allie au mercure. On a soin de n'ajouter le mercure que successivement, de manière que la réduction du chlorure et du bromure d'argent s'opère seulement par le cuivre des chaudières et non par le mercure en excès. Après une ébullition de six heures, on retire les matières et l'on ajoute une quantité de mercure égale à celle qu'on a déjà employée et qui ne doit pas dépasser le double du poids de l'argent. L'amalgame devient ainsi plus liquide et se sépare facilement des matières étrangères.

L'amalgamation à chaud produit une perte de mercure qui ne s'élève qu'à 2 ou 3 pour 100 du poids de l'argent. Les résidus de cette opération contiennent du sulfure d'argent qui n'a pas été décomposé en même temps que le chlorure et le bromure; on traite ces résidus par la méthode ordinaire, mais il est inutile d'y ajouter du magistral, car ils contiennent une quantité suffisante de chlorure de cuivre.

II. TRAITEMENT DES MINERAIS D'ARGENT PAR FONDAGE.

Le traitement des minerais d'argent par fondage a pour objet de préparer des alliages de plomb et d'argent, qui par la coupellation donnent de l'argent pur.

Dans quelques cas les minerais sont assez riches en argent, et assez simples dans leur composition, pour qu'en les introduisant dans une coupelle qui contient du plomb en fusion, il s'opère une véritable scorification qui entraîne les matières étrangères et laisse de l'argent pur. Mais lorsque le minerai est très pauvre en argent et mélangé à une grande quantité de corps étrangers, on le fond avec de la pyrite qui entraîne les sulfures métalliques et tout l'argent contenu dans le minerai.

On obtient ainsi une *matte crue* argentifère et des scories qui contiennent la gangue, les oxydes métalliques, etc.

La matte crue est grillée à plusieurs reprises pour séparer le soufre et le fer; on la fond de nouveau en la mêlant avec des minerais riches, qui forment des scories et augmentent la richesse de la matte.

Par une fusion avec du plomb et des fondants terreux, il se produit des mattes de plomb qui, grillées et fondues de nouveau avec du plomb, donnent un plomb argentifère assez riche pour pouvoir être passé à la coupelle.

Souvent, en ajoutant des matières plombeuses à chaque fonte, on obtient à chaque opération un plomb d'œuvre et une matte. D'autres fois on désargente partiellement les mattes en les brassant dans le creuset avec du plomb métallique ; ce procédé constitue la *méthode par imbibition*, qui est employée principalement en Hongrie.

Les plombs argentifères sont soumis immédiatement à la coupellation, quand ils sont assez riches ; autrement on les enrichit d'abord par la méthode de l'*affinage par cristallisation*.

1° Coupellation.

La coupellation permet de retirer l'argent contenu dans le plomb d'œuvre et dans le plomb argentifère, provenant soit du fondage des minerais d'argent, soit de la liquation, soit du traitement des cendres d'orfévres.

La coupellation a encore pour but de débarrasser le plomb, du soufre, du cuivre, du fer, de l'antimoine, de l'arsenic, qu'il contient presque toujours, et de l'amener à l'état de protoxyde (litharge), dont le prix est ordinairement supérieur à celui du plomb lui-même.

Pour obtenir ce résultat, il suffit de chauffer l'alliage au rouge et de l'exposer à l'action d'un courant d'air ; la litharge qui se forme, étant plus légère que le plomb, se porte à la surface du bain, et s'écoule facilement, tandis que l'argent pur reste au fond de la coupelle.

Cette opération s'exécute dans un four à réverbère particulier, dont la sole est remplacée par une vaste coupelle (pl. XXXVI, fig. 1 et 2). Cette coupelle, qui se faisait autrefois avec des cendres d'os ou des cendres de bois mélangées de 1/4 de chaux, se construit actuellement avec un mélange d'argile et de calcaire, ou avec de la marne. Elle doit présenter une grande résistance à l'érosion, et s'imbiber difficilement d'oxyde de plomb ; il faut éviter avec soin qu'il se trouve dans le calcaire aucune substance réductive qui nuirait à l'action oxydante de l'air.

La partie supérieure de la sole présente une échancrure qui laisse couler l'oxyde de plomb fondu.

La voûte du fourneau est une sorte de couvercle de forte tôle de fer recouverte d'argile ; elle est ordinairement mobile ; on l'enlève avec une grue afin de pouvoir plus facilement reconstruire la sole à chaque opération.

La voûte est d'ailleurs assez basse pour que la flamme du foyer lèche constamment la surface du métal fondu et en détermine l'oxydation ; pour activer l'oxydation, on se sert d'une ou de plusieurs tuyères qui dirigent un courant d'air forcé sur la surface du bain métallique.

Lorsque la coupelle est préparée, on la couvre d'un lit de paille pour que les lingots de plomb ne la déforment pas pendant le chargement ; on abaisse la voûte et l'on pousse le feu lentement ; la fusion du plomb dure environ dix-huit heures.

refroidi lentement, se partage en deux portions inégalement riches en argent ; la portion refroidie en premier lieu contient moins d'argent que la dernière. Cette observation fut utilisée par un Anglais nommé Pattierson. La méthode que nous allons décrire peut s'appliquer à des plombs qui ne renferment que 5 ou 6 grammes d'argent par 100 kilogrammes. Elle est fondée sur la propriété que possède un alliage d'argent et de plomb d'être plus fusible que chacun des deux métaux qui constituent cet alliage. En Angleterre, l'opération s'exécute de la manière suivante :

On dispose une série de sept chaudières de fonte pouvant contenir chacune 7000 kilogrammes de plomb. On amène par la voie du mélange tous les plombs pauvres à une teneur commune de 300 grammes d'argent pour 1000 kilogrammes.

On introduit 7000 kilogrammes de plomb argentifère dans la quatrième chaudière ; on les fait fondre, puis on laisse refroidir graduellement la masse, de telle sorte que les cristaux de plomb qui se forment par le refroidissement tombent au fond de la chaudière ; un ouvrier muni d'une grande cuiller de fer percée de trous comme une écumoire pêche ces cristaux, les égoutte soigneusement, et les jette dans la chaudière n° 5. Quand on a ainsi retiré de la chaudière n° 4, 5000 kilogrammes de cristaux, ce que l'on reconnaît au moyen d'une tige de fer graduée, on verse dans la chaudière n° 3 les 2000 kilogrammes restants.

Les 5000 kilogrammes de cristaux que l'on a enlevés ne contiennent plus que 150 grammes d'argent par 1000 kilogrammes, tandis que les 2000 kilogrammes que l'on a versés dans la troisième chaudière contiennent 600 grammes d'argent par 1000 kilogrammes.

On charge de nouveau la quatrième chaudière avec du plomb contenant 300 grammes d'argent par 1000 kilogrammes, et l'on soumet ce plomb à l'opération que nous venons de décrire.

Lorsque la cinquième chaudière est pleine de cristaux de plomb contenant 150 grammes d'argent par 1000 kilogrammes, on opère sur cette chaudière comme on l'a fait avec la quatrième, c'est-à-dire que l'on retire 5000 kilogrammes de cristaux de plomb que l'on jette dans la sixième chaudière, et les 2000 kilogrammes restants sont versés dans la quatrième chaudière. Cette fois les 5000 kilogrammes rejetés dans la sixième ne contiennent plus que 75 grammes d'argent par 1000 kilogrammes, et les 2000 kilogrammes versés dans la quatrième en contiennent 300 grammes par 1000 kilogrammes.

On opère sur la troisième comme sur la quatrième et la cinquième, c'est-à-dire que l'on en retire 5000 kilogrammes qui sont rejetés dans la quatrième chaudière et qui ne contiennent que 300 grammes par 1000 kilogrammes, tandis que les 2000 kilogrammes restants que l'on verse dans la deuxième chaudière en contiennent 1200 grammes par 1000 kilogrammes.

On continue ainsi de chaudière en chaudière, de sorte que la septième chaudière contient du plomb qui ne renferme plus que 37 grammes d'argent par 1000 kilogrammes; et lorsqu'on retire de cette chaudière 5000 kilogrammes de cristaux, ceux-ci ne contiennent plus que 12 à 15 grammes d'argent par 1000 kilogrammes.

La première chaudière reçoit du plomb qui contient 2^{kil},400 d'argent par 1000 kilogrammes, et les 2000 kilogrammes qu'on en retire à la fin contiennent 4^{kil},800 d'argent.

En résumé, le plomb, en passant d'une chaudière à l'autre, s'enrichit du double en allant vers le n° 1, et s'appauvrit de moitié en allant vers le n° 7.

Les 5000 kilogrammes de cristaux que l'on retire de la septième chaudière sont fondus et mis en lingots : on donne à ce métal le nom de *plomb pauvre ;* les 2000 kilogrammes qui sortent de la première chaudière forment le *plomb riche*, on le passe à la coupelle.

Nous devons faire observer que le procédé d'affinage par cristallisation est surtout applicable aux plombs qui ne contiennent pas de zinc, d'antimoine ou de fer. Lorsque le plomb est allié à des métaux étrangers, on le purifie en le chauffant dans un four à réverbère; le zinc, l'antimoine et le fer s'oxydent avant le plomb et passent dans les scories.

III. TRAITEMENT DU CUIVRE ARGENTIFÈRE PAR LIQUATION.

On retire quelquefois l'argent contenu dans les minerais de cuivre par une méthode qui porte le nom de *liquation*.

L'opération est très longue et compliquée dans la pratique; la théorie en est au contraire assez simple : elle repose sur ce que le plomb a plus d'affinité pour l'argent que le cuivre, et sur la grande différence de fusibilité du cuivre et du plomb.

On commence par faire fondre le cuivre noir avec addition de plomb dans un fourneau à manche ou à réverbère.

L'alliage doit contenir 500 fois autant de plomb que d'argent, et 10 ou 11 parties de plomb pour 3 de cuivre. On soumet cet alliage à l'action d'une chaleur modérée; il entre en fusion et se divise en deux parties : il se forme un premier alliage fusible qui s'écoule et qui est composé de 12 équivalents de plomb, de 1 équivalent de cuivre et de tout l'argent que contenait la masse; il se produit un second alliage solide, formé de 12 équivalents de cuivre contre 1 équivalent de plomb. (M. Karsten.)

Le premier alliage est soumis à la coupellation, et donne de l'argent.

Le second alliage est grillé; il se forme de l'oxyde de plomb qui s'écoule sur la sole du fourneau, et, après vingt-cinq ou vingt-six heures, il reste des pains de cuivre très oxydé que l'on raffine pour en retirer du cuivre rosette.

Le traitement des cuivres argentifères par liquation est presque partout abandonné et remplacé par l'amalgamation saxonne, que l'on exécute, soit sur les mattes cuivreuses, soit sur le cuivre noir réduit en poudre. Pour pulvériser le cuivre noir, on le chauffe au rouge dans des fours à réverbère, et on le porte en cet état sous les pilons d'un bocard de fonte. Souvent aussi on remplace les plaquettes de fer introduites dans les tonneaux, par des grenailles de cuivre noir.

OR.

ÉQUIVALENT : Au = 1229,16.

L'or a une couleur jaune un peu rougeâtre ; il est très brillant et peut prendre un beau poli. Lorsqu'il est réduit en feuilles très minces, il paraît vert par transmission et rouge par réflexion. Quand il est réduit en poudre très fine, il est d'un jaune violacé.

L'or cristallise en pyramides quadrangulaires ou en octaèdres ; il se trouve dans la nature sous différentes formes qui dérivent du cube. Il est moins dur que l'argent et presque aussi mou que le plomb ; on lui donne de la dureté en l'alliant avec une petite quantité de cuivre.

L'or est le plus malléable et le plus ductile de tous les métaux. On peut le réduire en feuilles d'un dix-millième de millimètre d'épaisseur ; cinq centigrammes d'or peuvent être tirés en un fil long de 162^{m},419. La ténacité de l'or est moins grande que celles du fer, du cuivre, du platine et de l'argent.

L'or se contracte beaucoup plus que les autres métaux en passant de l'état liquide à l'état solide. La densité de l'or fondu est égale à 19,258, et devient 19,367 par l'écrouissage.

L'or entre en fusion à 32° du pyromètre de Wedgwood : cette température correspond à peu près à 1100° du thermomètre à air. L'or, à l'état liquide, paraît vert.

Il est à peu près fixe à la température la plus élevée qu'on puisse produire dans les fourneaux ordinaires ; mais il se volatilise sensiblement au foyer d'un grand miroir ardent ou à la flamme du chalumeau à oxygène et hydrogène ; il se réduit en vapeur quand on l'expose en feuilles très minces à l'action d'une forte batterie ou d'une pile voltaïque très puissante.

L'or très divisé devient incandescent dans un courant de gaz hydrogène, lorsqu'on le chauffe à 50°.

Il partage avec le platine, l'argent, le fer, etc., la propriété de se souder à lui-même sans fusion préalable. Si après l'avoir précipité de ses dissolutions par le fer, on le lave et on le comprime fortement à la presse hydraulique, il se change en une masse cohérente, ductile et malléable qu'on peut forger, laminer ou étirer en fil.

En comprimant et en martelant un mélange d'or et d'argent en poudre, on produit un *damassé* qu'il serait impossible d'obtenir par la fusion de ces deux métaux. (M. Fournet.)

L'or est un des métaux les moins altérables que l'on connaisse. Il résiste à l'action prolongée de l'air, de l'oxygène, de l'eau, des acides sulfurique, azotique et chlorhydrique. Mais l'acide sélénique l'attaque en le transformant en acide sélénieux.

L'acide azotique mêlé avec les acides chlorhydrique, iodhydrique, bromhydrique, etc., forme des *eaux régales* qui dissolvent l'or en le transformant en chlorure, iodure et bromure.

L'or est aussi dissous par des mélanges d'acide chlorhydrique avec certains acides, tels que les acides chromique, sélénique, etc., qui peuvent dégager du chlore avec l'acide chlorhydrique. En général, tout mélange qui produit du chlore peut attaquer l'or.

Dans les arts, on emploie pour dissoudre l'or une eau régale formée de 1 partie d'acide azotique et de 4 parties d'acide chlorhydrique.

Le chlore attaque l'or même à froid et produit du chlorure d'or. L'or en feuilles minces se dissout rapidement dans l'eau de chlore.

Le brome dissout l'or ; l'iode n'exerce pas d'action sur ce métal.

Les alcalis n'attaquent l'or ni par voie sèche ni par voie humide ; toutefois, lorsqu'on les chauffe avec ce métal au contact de l'air, on constate une absorption d'oxygène et la formation d'un aurate alcalin.

L'or n'est pas oxydé par le chlorate de potasse ; il est attaqué par le nitre en fusion. (M. Tennant.)

Le carbone, le soufre et le sélénium n'exercent aucune action sur l'or, même sous l'influence de la température la plus élevée.

L'or n'est pas terni par l'acide sulfhydrique.

Les persulfures alcalins attaquent l'or par voie sèche ou par voie humide et le transforment en sulfure.

Les monosulfures alcalins n'agissent sur l'or qu'au contact de l'air et après qu'ils se sont changés en persulfures.

Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine se combinent avec l'or sous l'influence de la chaleur.

L'or donne aux verres une coloration rose.

On emploie l'or très divisé pour décorer le verre ou la porcelaine : pour obtenir l'or en poudre destiné à cet usage, on peut le précipiter de sa dissolution dans l'eau régale par du sulfate de protoxyde de fer. On emploie pour certaines dorures l'or divisé qu'on obtient en broyant avec du miel de l'or réduit en feuilles. L'or préparé par cette dernière méthode est ordinairement placé en couches minces dans des coquilles, ce qui lui fait donner le nom d'*or en coquilles*.

Préparation de l'or à l'état de pureté.

L'or à $\frac{1000}{1000}$, c'est-à-dire chimiquement pur, peut être obtenu par la méthode suivante : On dissout une pièce d'or dans une eau régale faite avec 1 partie d'acide azotique à 20° de l'aréomètre et 4 parties d'acide chlorhydrique du commerce. On filtre la liqueur, pour la séparer du chlorure d'argent qui s'est formé, et l'on y ajoute un excès de protochlorure d'antimoine dissous dans un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique. L'or se précipite au bout de quelques heures, surtout lorsqu'on chauffe

légèrement la liqueur, sous la forme de petites lames cohérentes qui se rassemblent rapidement. On le lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau distillée et on le fond dans un creuset de terre avec une petite quantité de nitre et de borax. (M. Levol.)

COMBINAISONS DE L'OR AVEC L'OXYGÈNE.

L'or forme avec l'oxygène un protoxyde Au^2O et un peroxyde Au^2O^3. Ce peroxyde fonctionne comme un véritable acide ; on lui donne ordinairement le nom d'*acide aurique.*

Quelques chimistes admettent l'existence d'un oxyde d'or intermédiaire, Au^2O^2.

PROTOXYDE D'OR. Au^2O.

Au^2	2458,32	96,09
O	100,00	3,91
	2558,32	100,00

Le protoxyde d'or a été découvert par Berzelius et étudié récemment par M. Figuier.

Cet oxyde se présente sous la forme d'une poudre brune ou d'un violet foncé, insoluble, inaltérable à la lumière et inattaquable par les oxacides les plus puissants. Desséché à 100°, le protoxyde d'or est d'un violet bleuâtre; à 250°, il se décompose en oxygène et en or. Il forme avec l'acide chlorhydrique du perchlorure d'or et un dépôt brun foncé d'or métallique, avec les acides bromhydrique et iodhydrique un protobromure et un proto-iodure d'une couleur brune foncée. Les alcalis caustiques dissolvent le protoxyde d'or, mais seulement au moment de sa précipitation; cet oxyde forme avec l'ammoniaque un composé fulminant.

Préparation.

Le protoxyde d'or peut être obtenu en décomposant le protochlorure d'or par une dissolution étendue de potasse ; une partie du protoxyde forme un précipité violet foncé, le reste se dissout dans l'alcali qu'il colore en jaune. On le précipite de cette dissolution alcaline sous la forme d'une gelée d'un violet foncé, en saturant incomplétement la liqueur par l'acide azotique.

On prépare aussi le protoxyde d'or en versant une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure dans une dissolution étendue et neutre de perchlorure d'or employée en léger excès; le mélange, porté à l'ébullition, laisse déposer du protoxyde d'or. (M. Figuier.)

ACIDE AURIQUE. Au^2O^3.

Au^2	2458,32	89,12
O^3.	300,00	10,88
	2758,32	100,00

L'acide aurique hydraté se présente avec une couleur tantôt brune, tantôt jaune pâle. Il est insoluble dans l'eau ; la lumière le réduit assez rapidement. Il se décompose vers 245° en or et en oxygène. L'hydrogène ne le réduit qu'à l'aide d'une légère chaleur. Le charbon et l'oxyde de carbone le ramènent rapidement à l'état métallique ; l'alcool bouillant le décompose et en sépare de l'or.

Les acides azotique, sulfurique, acétique, ne le dissolvent qu'en petite quantité ; l'eau le précipite de ces dissolutions. Presque tous les acides organiques le ramènent à l'état métallique ; l'acide oxalique opère cette réduction très facilement, en se changeant en acide carbonique. Les acides chlorhydrique, iodhydrique, dissolvent l'acide aurique et forment du chlorure ou de l'iodure d'or.

L'acide aurique hydraté se dissout facilement, même à froid, dans la potasse et la soude et produit des aurates qui peuvent cristalliser.

Les aurates de potasse et de soude sont solubles dans l'eau ; leur dissolution est d'un jaune brun ; ces sels sont décomposés par les acides, et donnent un précipité jaune d'acide aurique hydraté.

Les aurates de magnésie, de zinc, etc., sont insolubles dans l'eau, et peuvent être préparés par double décomposition.

L'ammoniaque forme avec l'acide aurique un composé fulminant.

Préparation.

On prépare l'acide aurique en précipitant le chlorure d'or par la magnésie ou l'oxyde de zinc ; il se forme des aurates de magnésie ou de zinc qui sont insolubles ; ces sels, traités à froid par l'acide azotique étendu, sont décomposés et donnent de l'acide aurique. (Pelletier.)

On obtient facilement l'acide aurique par le procédé suivant : On dissout le perchlorure d'or dans l'eau, on le sature aussi exactement que possible par le carbonate de soude, et l'on maintient la liqueur à l'ébullition pendant une demi-heure. La plus grande partie de l'or se sépare à l'état d'acide aurique, d'un brun foncé ; l'autre partie reste dans la liqueur. En ajoutant à la dissolution une nouvelle quantité de carbonate de soude, et en la saturant exactement par l'acide sulfurique, on obtient par l'ébullition le reste de l'acide aurique sous forme d'un précipité jaune clair. L'acide aurique ainsi obtenu est un hydrate ayant pour

formule : $Au^2O^3,10HO$; le précipité brun foncé a pour composition : $Au^2O^3,8HO$. (M. FIGUIER.)

Comme la préparation de l'acide aurique présente des difficultés, nous donnons, d'après un mémoire récent, un procédé qui permet d'obtenir l'acide aurique très pur, et nous ferons connaître quelques propriétés nouvelles des aurates. (FREMY.)

Le perchlorure d'or est décomposé par une dissolution de potasse pure. Si la dissolution est concentrée, elle se colore d'abord en rouge brun et laisse ensuite précipiter un corps jaune et amorphe que l'on pourrait prendre pour de l'acide aurique. Le précipité n'est pas, cependant, de l'acide aurique ; car, lorsqu'on le lave, il finit par se dissoudre complétement dans l'eau.

On ajoute dans la liqueur assez de potasse pour redissoudre complétement le précipité, et l'on porte le liquide à l'ébullition pendant un quart d'heure environ. La dissolution qui, d'abord, était d'un brun foncé, se décolore peu à peu et prend une teinte d'un jaune clair. Pendant cette ébullition, en présence d'un grand excès de potasse, le perchlorure d'or s'est transformé complétement en aurate de potasse.

Si l'on négligeait les précautions indiquées précédemment, il serait impossible d'obtenir de l'acide aurique pur. Ainsi, lorsqu'on arrête l'ébullition au moment où la liqueur conserve encore une coloration rouge assez intense, et si l'on traite ensuite la dissolution par un acide pour obtenir l'acide aurique, le précipité présente bien quelques unes des propriétés de l'acide aurique ; mais, par des lavages prolongés, il se dissout dans l'eau, et l'on reconnaît, en le soumettant à l'analyse, qu'il contient du chlore.

On voit donc, d'après ce qui précède, que la potasse, en réagissant sur le perchlorure d'or, change ce composé en un oxychlorure jaune qui peut se dissoudre dans la potasse en la colorant en jaune brun, et être précipité de cette dissolution par les acides. Cet oxychlorure se distingue de l'acide aurique par sa solubilité dans l'eau pure ; il se transforme, du reste, très facilement en aurate de potasse sous l'influence d'un excès d'alcali. Lorsqu'on fait bouillir le perchlorure d'or avec de la potasse, pour obtenir l'aurate de potasse, au moment où la liqueur se décolore, il se forme un précipité noir qui n'est autre chose que de l'or très divisé ; cette réduction peut être due à la présence des corps organiques que la potasse contient souvent, ou mieux à la décomposition d'une certaine quantité de protochlorure d'or mêlé avec le protochlorure, et qui, par l'action des alcalis, donne un aurate alcalin et un dépôt d'or très divisé.

Lorsqu'on a produit l'aurate de potasse par la méthode qui vient d'être décrite, il s'agit d'en retirer l'acide aurique. Dans ce but, on verse dans la liqueur un léger excès d'acide sulfurique qui précipite l'acide aurique ; le précipité est jeté sur un filtre, puis lavé jusqu'à ce que les eaux de

lavage ne précipitent plus par les sels de baryte. L'acide aurique ainsi obtenu n'est pas absolument pur ; il retient encore une petite quantité de potasse, dont on reconnaît la présence en soumettant l'acide aurique à l'action de la chaleur : dans ce cas, l'acide métallique se décompose et laisse un résidu d'or métallique qui, traité par l'eau, rend la liqueur alcaline.

Pour enlever à l'acide aurique les dernières traces de potasse, on le traite par l'acide azotique très concentré, qui dissout facilement l'acide aurique, commme Proust l'a démontré. En ajoutant ensuite dans cette dissolution une certaine quantité d'eau, l'acide aurique se précipite aussitôt et peut être amené à un état de pureté absolue par des lavages suffisamment prolongés.

L'acide aurique ainsi obtenu présente d'une manière très nette les propriétés générales des acides métalliques ; il se combine avec presque toutes les bases, et est insoluble dans la plupart des acides.

Cependant l'acide azotique concentré le dissout complétement ; mais la liqueur que l'on obtient ainsi ne doit pas être considérée comme une véritable combinaison saline d'acide aurique et d'acide azotique : en effet, soumise à l'évaporation dans le vide, elle n'abandonne pas de cristaux, et lorsque l'excès d'acide azotique s'est dégagé, l'acide aurique se précipite. Cette dissolution d'acide aurique dans l'acide azotique, traitée par l'eau, laisse déposer l'acide aurique, et lorsque la liqueur est suffisamment étendue, il ne reste plus de trace d'acide métallique en dissolution.

L'acide aurique se dissout immédiatement dans les acides chlorhydrique et bromhydrique : lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide iodhydrique, on constate la décomposition mutuelle des deux acides ; il se dégage des vapeurs d'iode, et l'or se précipite à l'état métallique.

L'acide fluorhydrique ne dissout pas de traces d'acide aurique : il se comporte, dans ce cas, comme un véritable oxacide.

L'acide aurique se dissout rapidement dans la potasse et la soude.

AURATE DE POTASSE. KO,Au^2O^3.

On a obtenu l'aurate de potasse cristallisé en évaporant d'abord à feu nu, et ensuite dans le vide, une dissolution d'acide aurique pur dans de la potasse également pure et employée en léger excès ; lorsque la liqueur est très concentrée, elle laisse cristalliser de l'aurate de potasse, qui se dépose alors en petites aiguilles mamelonnées et à peine colorées en jaune : souvent la liqueur se prend en masse par une légère agitation. Pour débarrasser les cristaux d'aurate de potasse d'une certaine quantité de potasse libre ou carbonatée qu'ils retiennent souvent, on doit les laver rapidement avec de l'eau distillée froide, ou mieux faire cristalliser le

sel une seconde fois : les cristaux sont ensuite placés sur de la porcelaine dégourdie et desséchés dans le vide.

Pendant l'évaporation de l'aurate de potasse, il se précipite ordinairement une certaine quantité d'or métallique que l'on sépare par décantation.

L'aurate de potasse est très soluble dans l'eau et donne à ce liquide une coloration légèrement jaunâtre; sa réaction est fortement alcaline; presque tous les corps organiques réduisent l'aurate de potasse et déterminent la précipitation de l'or à l'état métallique : en modérant l'action des corps réducteurs sur l'aurate de potasse, il a été impossible d'obtenir des combinaisons de potasse avec les oxydes d'or moins oxygénés que l'acide aurique.

L'aurate de potasse, chauffé légèrement, se décompose avec une sorte de décrépitation, dégage de l'oxygène, de l'eau, et laisse un résidu d'or métallique et de potasse qui contient ordinairement du peroxyde de potassium.

L'analyse de l'aurate de potasse ne présente pas de difficulté; en chauffant, en effet, ce sel dans un tube communiquant avec une petite cloche graduée, on a pu apprécier directement la quantité d'oxygène contenue dans l'acide aurique : le résidu, formé d'or métallique et de potasse, a été analysé par les méthodes ordinaires.

L'aurate de potasse est représenté par la formule : $KO,Au^2O^3,6HO$.

On doit donc admettre que, dans les aurates neutres, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est celui de 3 à 1.

L'aurate de potasse donne des précipités dans la plupart des sels métalliques : les aurates ainsi formés sont donc insolubles dans l'eau. Plusieurs aurates insolubles se dissolvent dans un excès de précipitant; en traitant l'aurate de potasse par le chlorure de calcium, on obtient un précipité blanc d'aurate de chaux qui se dissout entièrement dans le chlorure de calcium.

L'aurate de potasse peut former un bain de dorure électrique, mais il ne peut être employé pour dorer par le procédé dit *au trempé*.

Lorsque l'on place, en effet, des lames de cuivre dans une dissolution chaude d'aurate de potasse, l'or se précipite sous la forme d'une poudre noire qui n'adhère pas au cuivre. Il est donc probable que dans la dorure au trempé, le composé d'or qui se forme par réaction du bicarbonate alcalin sur le chlorure d'or n'est pas de l'aurate de potasse.

Action du sulfite de potasse sur l'aurate de potasse.

Le sulfite de potasse, qui réduit si facilement, comme on le sait, le perchlorure d'or, agit d'une manière toute spéciale sur l'aurate de potasse. Lorsque l'on verse goutte à goutte du sulfite de potasse dans une dissolution d'aurate de potasse qui a été rendue préalablement alca-

line, on voit la liqueur se colorer d'abord en brun et laisser presque aussitôt déposer un sel qui cristallise en belles aiguilles jaunes. On a donné à ce sel le nom d'*aurosulfite de potasse.*

L'aurosulfite de potasse est presque insoluble dans une dissolution alcaline ; mais, si on le met en contact avec de l'eau pure, il se dissout en se décomposant, dégage de l'acide sulfureux, donne d'abord une dissolution entièrement incolore qui, ensuite, laisse déposer de l'or métallique.

Lorsqu'on met de l'aurosulfite de potasse en contact avec de l'eau bouillante, les phénomènes de décomposition sont beaucoup plus rapides, et les parois du vase de verre dans lequel se produit l'ébullition se recouvrent d'une couche d'or brillante.

Les acides décomposent immédiatement l'aurosulfite de potasse, dégagent de l'acide sulfureux et déterminent la précipitation de l'or métallique.

Les substances organiques réduisent l'aurosulfite de potasse.

Lorsque ce sel a été desséché dans le vide, on peut le conserver deux ou trois mois dans des flacons bien bouchés; mais il est impossible de le conserver plus longtemps.

Ce sel se décompose spontanément, dégage de l'acide sulfurique, et laisse un résidu d'or métallique et de sulfate de potasse.

L'aurosulfite de potasse se décompose très vivement lorsqu'on le chauffe : il donne également, dans ce cas, un résidu d'or métallique et de sulfate de potasse.

Ce sel peut être représenté par la formule suivante :



$$(KO,Au^2O^3) + 4[KO,(SO^2)^2] + 5HO.$$

Il contient, comme on le voit, les éléments de l'aurate et du bisulfite de potasse : mais lorsque l'on consulte le mode de production, les propriétés et la composition de l'aurosulfite de potasse, on est porté à considérer ce sel comme résultant de la combinaison de la potasse avec un acide ternaire formé d'or, de soufre et d'oxygène. (Fremy.)

OXYDE D'OR INTERMÉDIAIRE.

Quelques chimistes admettent l'existence d'un oxyde d'or intermédiaire entre le protoxyde d'or et l'acide aurique.

Cet oxyde aurait pour formule Au^2O^2, et prendrait naissance par la réaction du protochlorure d'étain ou de certaines matières organiques sur le perchlorure d'or.

M. Figuier a aussi annoncé l'existence d'un acide plus oxygéné que l'acide aurique.

Ces deux degrés d'oxydation sont peu connus, et leur étude réclame de nouvelles recherches.

OR FULMINANT.

On connaît deux espèces d'or fulminant : l'une contient du chlore, l'autre n'en contient pas.

Or fulminant ne contenant pas de chlore.

Lorsqu'on fait digérer de l'acide aurique avec de l'ammoniaque, on obtient un corps de couleur grise qui détone par le choc, par le frottement, par l'action d'une faible chaleur, et souvent même spontanément; toutefois ce corps peut être décomposé sans détonation, lorsqu'on le chauffe avec 20 ou 30 fois son poids de sulfate de potasse, d'oxyde de cuivre ou de massicot.

Ce corps paraît être représenté par l'une des deux formules suivantes : $(AzH^3)^2,Au^2O^3,HO = AzH^3,Au^2Az,4HO$. (M. Dumas.)

Or fulminant contenant du chlore.

Lorsqu'on fait digérer du chlorure d'or avec un excès d'ammoniaque, on obtient un corps jaune, fulminant comme le précédent. Ce corps présente la composition suivante :

Or.	73,0
Chlore.	4,5
Azote	9,8
Hydrogène.	2,2
Oxygène.	10,5
	100,0

(M. Dumas.)

Cet or fulminant, traité par un mélange d'ammoniaque et de potasse caustique, laisse un résidu identique avec le précipité fulminant préparé avec l'acide aurique et l'ammoniaque.

POURPRE DE CASSIUS.

On donne le nom de *pourpre de Cassius* au précipité d'un rouge pourpre que l'on obtient en traitant du chlorure d'or par un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain. Le précipité qui se forme dans une liqueur concentrée a une couleur brune.

Cette substance a été découverte par Cassius, à Leyde, en 1683; elle a été soumise à un très grand nombre de recherches, et cependant sa véritable nature n'est peut-être pas encore bien connue.

Proust le considérait comme un mélange d'or et d'étain métallique.

D'après M. Buisson, le pourpre de Cassius ne serait qu'un mélange en

proportions variables d'acide stannique et d'or métallique dans un grand état de division.

Berzelius a longtemps considéré le pourpre de Cassius comme un mélange variable d'or, d'étain, d'acide stannique, et d'une combinaison de protoxyde d'étain avec un oxyde d'or intermédiaire, Au^2O^2, inconnu à l'état de liberté ; mais le même chimiste admit ensuite, d'après les expériences récentes de M. Figuier, que le pourpre de Cassius a pour formule : $(Au^2O,SnO^2),(SnO,SnO^2),4HO$.

Cette composition, vérifiée récemment par M. Barral, rend compte, en effet, des principales réactions du pourpre de Cassius. Ainsi la chaleur le décompose, en dégage de l'eau, et produit un mélange intime de 2 équivalents d'or et de 3 équivalents d'acide stannique.

Le pourpre de Cassius ne cède de l'or au mercure qu'autant qu'il est impur ; il ne paraît donc pas contenir d'or à l'état métallique.

Traité par l'acide chlorhydrique, il ne dégage pas de chlore, et laisse un résidu d'or mêlé à du perchlorure d'étain.

Il se dissout dans l'ammoniaque lorsqu'il est humide ; cette dissolution se décompose lentement à la lumière, devient d'abord bleue, puis incolore, et laisse déposer de l'or métallique, tandis que l'acide stannique reste en dissolution dans l'ammoniaque.

Le pourpre de Cassius est insoluble dans les dissolutions de potasse et de soude caustiques ; il se dissout dans le verre fondu en le colorant en rose ou en rouge-rubis plus ou moins foncé.

Pour obtenir du pourpre de Cassius présentant une composition constante, on doit employer la méthode suivante indiquée par Pelletier :

On dissout 20 grammes d'or dans 100 grammes d'une eau régale faite avec 20 parties d'acide azotique et 80 parties d'acide chlorhydrique du commerce ; on évapore la dissolution au bain-marie jusqu'à siccité. Le résidu est repris par l'eau, et la dissolution filtrée, mêlée à 7 ou 8 décilitres d'eau, est mise en contact avec de la grenaille d'étain ; elle se trouble et brunit au bout de quelques minutes, en laissant déposer un précipité pourpre. Il ne reste plus qu'à le laver et à le dessécher à une douce chaleur.

Le pourpre ainsi obtenu contient :

Acide stannique	32,746
Protoxyde d'étain.	14,618
Protoxyde d'or.	44,772
Eau.	7,864
	100,000

Le protoxyde d'or, traité à chaud par le stannate de potasse, donne un pourpre identique avec le précédent par sa composition et ses propriétés.

Le pourpre préparé avec le chlorure d'or et les dissolutions d'étain

contient de l'acide stannique libre; on peut facilement le purifier en le faisant bouillir pendant quelques minutes avec une dissolution de potasse caustique. (M. Figuier.)

Le précipité que l'on obtient en traitant le perchlorure d'or par le protochlorure d'étain est toujours brun. Pour préparer un beau précipité pourpre, on doit décomposer du chlorure d'or par des mélanges de protochlorure et de perchlorure d'étain.

Les proportions suivantes donnent un beau pourpre de Cassius. On fait dissoudre 1 partie d'étain en grenaille dans l'acide chlorhydrique; on dissout d'un autre côté 2 parties d'étain dans une eau régale composée de 3 parties d'acide azotique et 1 partie d'acide chlorhydrique. On attaque 7 parties d'or par une eau régale formée de 1 partie d'acide azotique et de 6 parties d'acide chlorhydrique. On étend cette dissolution de 3 litres 1/2 d'eau, on y mêle le bichlorure d'étain, et l'on y ajoute le protochlorure d'étain goutte à goutte jusqu'à ce que le précipité soit d'un beau pourpre; un excès de protochlorure le brunit, et un excès de deutochlorure le rend violet. (M. Buisson.)

En traitant par l'acide azotique un alliage d'or, d'étain et de zinc ou d'argent, on obtient un résidu brun, insoluble, qui présente une certaine analogie avec le pourpre de Cassius, mais qui n'est pas soluble dans l'ammoniaque. (Gay-Lussac et Mercadieu.)

Le pourpre de Cassius est employé pour colorer les verres, les cristaux et la porcelaine en rose et en pourpre.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES DISSOLUTIONS D'OR.

Les différents réactifs forment les précipités suivants dans les dissolutions d'or, et particulièrement dans le perchlorure d'or, qui est la dissolution la plus employée.

Potasse. — Pas de précipité quand la potasse est en grand excès.

Ammoniaque. — Précipité jaune d'or fulminant.

Carbonate de potasse. — Pas de précipité.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité jaune d'or fulminant, accompagné d'un dégagement d'acide carbonique.

Acide oxalique. — Coloration noire : lorsqu'on opère à chaud, la réduction du sel d'or est instantanée; il se dégage de l'acide carbonique.

Cyanoferrure de potassium. — Coloration d'un vert-émeraude.

Azotate de protoxyde de mercure. — Précipité noir.

Sulfate de protoxyde de fer. — D'abord coloration lorsque les dissolutions de chlorure d'or sont très étendues, et ensuite précipité d'or qui prend de l'éclat par la pression.

Protochlorure d'étain. — Précipité brun, de teinte variable.

Protochlorure d'antimoine. — Précipité jaune, brillant, d'or métallique.

Iodure de potassium. — Coloration noire, et ensuite précipité jaune verdâtre d'iodure d'or.

Tannin. — Précipité noir d'or métallique, devenant jaune par l'action de la chaleur.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir soluble dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir se formant même dans les dissolutions très acides.

Acides hypophosphoreux, phosphoreux, sulfureux. — Réduction du sel d'or ; la liqueur devient bleue lorsqu'elle ne contient qu'une faible proportion d'or, et laisse précipiter l'or quand on la porte à l'ébullition.

Zinc. — Précipité brun d'or métallique.

Les dissolutions d'or sont réduites par un grand nombre de corps organiques, surtout en présence d'un excès de potasse.

Ces dissolutions tachent la peau en rose. Leur réaction est toujours acide ; elles se décomposent toutes sous l'influence d'une chaleur rouge, et laissent de l'or métallique.

Dans les analyses, l'or est toujours dosé à l'état métallique.

PROTOCHLORURE D'OR. Au^2Cl.

Au^2	2458,32	84,94
Cl	443,20	15,06
	2901,52	100,00

Le protochlorure d'or a une couleur jaune pâle ; il est insoluble dans l'eau. Ce corps est très instable : une faible chaleur le décompose en or métallique et en perchlorure d'or.

La lumière lui fait éprouver la même décomposition. Les alcalis le transforment en protoxyde d'or.

On prépare le protochlorure d'or en soumettant à une température de 200° environ le perchlorure d'or qui, dans ce cas, dégage du chlore et se transforme en protochlorure.

PERCHLORURE D'OR. Au^2Cl^3.

Au^2	2458,32	64,89
Cl^3	1329,60	35,11
	3787,92	100,00

Le perchlorure d'or est un corps d'un rouge brun, déliquescent, diffi-

cilement cristallisable ; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, sa dissolution est d'un jaune très foncé.

Il se décompose sous l'influence de la lumière en chlore et en protochlorure d'or ; la chaleur le dédouble de la même manière, ou en chlore et en or métallique, lorsque la température est élevée.

Quand on agite sa dissolution avec de l'éther, il se forme deux couches bien tranchées : l'une, supérieure, fortement colorée en jaune, est de l'éther tenant en dissolution le sel d'or ; l'autre, inférieure, est incolore et ne contient que de l'eau chargée d'acide chlorhydrique.

La dissolution du chlorure d'or dans l'éther était autrefois employée en médecine : on lui donnait le nom d'*or potable ;* elle servait quelquefois à dorer l'acier. Cette liqueur se décompose spontanément et laisse déposer à la longue de l'or métallique.

Les acides acétique, citrique, tartrique, ne réduisent pas le chlorure d'or ; mais l'acide oxalique et les oxalates alcalins le réduisent facilement. Cette propriété a été mise à profit dans l'analyse pour séparer l'or de quelques métaux.

Le chlorure d'or se combine avec l'acide chlorhydrique pour former un *chlorhydrate de chlorure d'or.* Ce corps est très soluble dans l'eau, il cristallise en prismes allongés d'un jaune d'or, et se décompose par la chaleur, en laissant pour résidu du perchlorure d'or, du protochlorure ou de l'or métallique, selon la température à laquelle il a été soumis.

La potasse et la soude caustiques dissolvent le chlorure d'or, et le transforment en aurate de potasse et en chlorure de potassium. Les acides, et principalement l'acide acétique, précipitent l'acide aurique de cette dissolution.

Les carbonates alcalins réagissent, comme les alcalis, sur le chlorure d'or.

L'ammoniaque produit dans sa dissolution un précipité jaune d'or fulminant.

Le perchlorure d'or traité par l'azotate d'argent forme du chlorure d'argent et de l'acide aurique qui se précipitent ; la liqueur contient de l'acide azotique libre. Cette expérience démontre que l'acide aurique n'a pas d'affinité pour les acides, et qu'on doit le considérer comme un acide métallique, puisqu'il reste à l'état de liberté dans une liqueur qui contient de l'acide azotique.

L'or est précipité de sa dissolution dans l'eau régale avec des couleurs variables par un grand nombre de corps, tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le charbon, le phosphore, le deutoxyde d'azote, presque toutes les matières végétales et animales, la plupart des métaux, les acides sulfureux, phosphoreux, les sulfites, les phosphites, les sels de protoxyde de mercure, et les sels de protoxyde de fer, etc.

Le chlorure d'or est précipité en noir par l'acide sulfhydrique et les sulfures solubles.

L'hydrogène phosphoré communique d'abord au chlorure d'or une teinte pourpre, précipite ensuite l'or à l'état métallique, et forme du phosphure d'or quand il est employé en excès.

Préparation.

On prépare le chlorure d'or en attaquant l'or par l'eau régale, et en évaporant la liqueur de manière à chasser l'excès d'acide sans décomposer le chlorure.

COMBINAISONS FORMÉES PAR LE PERCHLORURE D'OR.

Le chlorure d'or jouit de la propriété de se combiner avec la plupart des chlorures alcalins, terreux et métalliques pour former des chlorosels. Ces sels doubles, dans lesquels le perchlorure d'or joue le rôle d'acide, et l'autre chlorure le rôle de base, cristallisent en général avec facilité et sont beaucoup plus stables que le perchlorure d'or.

Le chlorure d'or et de potassium (chloro-aurate de potassium) a pour formule : $KCl,Au^2Cl^3,5HO$; il cristallise en prismes quadrangulaires allongés, ou en tables hexagonales de couleur jaune. Il s'effleurit à l'air et se transforme à une douce chaleur en une combinaison de chlorure de potassium et de protochlorure d'or; pendant cette décomposition il se dégage du chlore.

Le chlorure d'or et de sodium (chloro-aurate de sodium) a pour formule : $NaCl,Au^2Cl^3,4HO$; il est jaune et cristallise en prismes quadrangulaires allongés, inaltérables à l'air; ce sel double est employé dans le traitement des maladies vénériennes.

On connaît encore des chloro-aurates de baryum, de calcium, de magnésium, de manganèse, de cobalt, de nickel, de zinc, de cadmium, etc.

PERBROMURE D'OR.

Le perbromure d'or correspond au perchlorure; sa formule est Au^2Br^3. Il est d'un gris noirâtre; il se dissout dans l'eau et cristallise assez facilement.

IODURES D'OR.

Il existe deux iodures d'or : un proto-iodure, Au^2I, et un periodure Au^2I^3 (M. Fordos). Le proto-iodure seul a été isolé : ce corps avait été obtenu impur par Pelletier; il a été étudié avec soin par M. Fordos.

Le proto-iodure d'or n'est pas cristallisable; on le connaît sous la forme d'une poudre d'un jaune-citron. Chauffé à 120°, il se décompose sans se volatiliser; il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais ces

deux derniers liquides le décomposent. Traité par les iodures solubles, il se transforme en periodure qui reste dans la liqueur, et les 2/3 de l'or se séparent.

Pour préparer le proto-iodure d'or, on précipite le chlorure d'or par l'iodure de potassium : il est important de ne pas employer un excès d'iodure alcalin, qui décomposerait l'iodure d'or. On lave avec de l'eau distillée le précipité qui est formé d'iode et d'iodure d'or ; on le jette sur un filtre, et l'on étale le filtre dans une étuve légèrement chauffée : l'iode libre se dégage et l'iodure d'or reste à l'état de pureté.

CYANURES D'OR.

Le cyanogène forme avec l'or deux composés correspondant par leur composition au protochlorure et au perchlorure d'or. Ces cyanures ont une grande tendance à se combiner avec d'autres cyanures, et particulièrement avec les cyanures des métaux alcalins et terreux, ainsi qu'avec le cyanhydrate d'ammoniaque.

PROTOCYANURE D'OR. Au^2Cy.

Au^2	2458,32	88,32
Cy.	325,00	11,68
	2783,32	100,00

Lorsqu'on dissout à chaud dans le cyanure de potassium l'or fulminant préparé en précipitant le perchlorure d'or par l'ammoniaque, il se dépose par le refroidissement de longs cristaux prismatiques qui ont pour formule : KCy,Au^2Cy. Ces cristaux, mêlés à l'acide chlorhydrique, s'y dissolvent, et la liqueur, évaporée à siccité au bain-marie, dégage de l'acide cyanhydrique ; le résidu, repris par l'eau, laisse une poudre jaune insoluble, qui est le protocyanure d'or Au^2Cy. Ce cyanure doit être lavé et desséché à l'abri de la lumière. Il est insipide ; on le connaît à l'état amorphe ou en petites lames jaunes hexagonales ; sous l'influence de la chaleur, il se décompose en cyanogène et en un résidu d'or métallique.

Le protocyanure d'or n'est pas altéré par les acides les plus puissants : les alcalis l'attaquent difficilement et le dédoublent en or métallique et en cyanures doubles, MCy,Au^2Cy.

Le plus important de ces cyanures doubles est le cyanure d'or et de potassium, à cause de l'emploi que l'on fait de ce composé pour la dorure électrique. La dissolution de ce sel forme des précipités blancs dans la plupart des dissolutions métalliques.

PERCYANURE D'OR. $Au^2Cy^3,6HO$.

Au^2	2458,32	71,60
Cy^3	975,00	28,40
	3433,32	100,00

On obtient le percyanure d'or en traitant par l'acide chlorhydrique un léger excès de percyanure d'or et d'argent. La dissolution, évaporée dans le vide, est reprise par l'eau et filtrée ; on la concentre à une douce température, et elle laisse déposer le percyanure d'or en cristaux incolores.

On prépare encore le percyanure d'or en décomposant par l'acide hydrofluosilicique le cyanure d'or et de potassium : Au^2Cy^3,KCy.

Pour produire ce dernier composé, on verse peu à peu 10 parties de perchlorure d'or, aussi neutre que possible, dans une dissolution aqueuse chaude et concentrée de 13 parties de cyanure de potassium. Les liqueurs se décolorent aussitôt, et laissent déposer en se refroidissant de grandes tables incolores que l'on purifie par une seconde cristallisation. Ces cristaux ont pour formule : Au^2Cy^3,KCy. Ils sont efflorescents et très solubles dans l'eau. A une température peu élevée, ils laissent dégager du cyanogène, et se changent en une combinaison de cyanure de potassium et de protocyanure d'or : KCy,Au^2Cy.

Le percyanure d'or s'unit au cyanure d'argent et au cyanhydrate d'ammoniaque. Ce dernier composé, $(AzH^3HCy),(Au^2Cy^3),2HO$, ressemble beaucoup au sel de potasse correspondant.

SULFURES D'OR. Au^2S — Au^2S^3.

Ces sulfures correspondent par leur composition au protoxyde d'or et à l'acide aurique.

Le protosulfure Au^2S peut être obtenu en faisant arriver de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante de perchlorure d'or. Il se produit de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, de l'eau, et du protosulfure d'or qui se précipite sous la forme d'une poudre d'un brun foncé.

On prépare le persulfure d'or en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution étendue et froide de perchlorure d'or.

Le persulfure d'or est un véritable *sulfacide*. Il se combine facilement avec un grand nombre d'autres sulfures. Il se dissout dans les sulfures alcalins, et chasse l'acide sulfhydrique des sulfhydrates de sulfures.

D'après des expériences récentes, le précipité brun que l'on obtient en

faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante de perchlorure d'or n'est pas du protosulfure d'or, mais de l'or métallique. La liqueur contient de l'acide sulfurique libre, d'après la réaction suivante :



$$4Au^2Cl^3 + 3HS + 9HO = 8Au + 12HCl + 3SO^3.$$

Le persulfure d'or, obtenu par la précipitation à froid du perchlorure d'or par l'hydrogène sulfuré, doit être représenté par la formule Au^2S^2 qui correspond à l'oxyde d'or Au^2O^2 dont l'existence a été signalée par plusieurs chimistes. (M. Levol.)

Les résultats précédents ont été confirmés par l'analyse d'une combinaison formée par le sulfure d'or avec le monosulfure de sodium. Pour préparer cette combinaison, on peut fondre au rouge vif, dans un creuset de porcelaine, un mélange d'or métallique, de monosulfure de sodium et de soufre, ou traiter par une dissolution de monosulfure de sodium le précipité qu'on obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution étendue et froide de perchlorure d'or. Le *sulfaurate de sodium*, produit par l'une ou l'autre de ces deux méthodes, est soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa dissolution évaporée dans le vide laisse déposer des prismes incolores, à six pans, dont la composition est représentée par NaS,AuS,8HO. On peut obtenir une combinaison correspondante avec le sulfure de potassium; mais elle cristallise très difficilement.

(M. Yorke.)

PHOSPHURE D'OR.

L'or s'unit facilement au phosphore par voie sèche et forme ainsi un composé d'un jaune très pâle plus fusible que l'or.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une dissolution d'or, il se forme un précipité d'or métallique qui absorbe ensuite l'hydrogène phosphoré en se changeant en une masse noire, non métallique, qui retient du phosphore.

HYPOSULFITE D'OR ET DE SOUDE.

Le protoxyde d'or forme avec l'acide hyposulfureux et l'hyposulfite de soude un sel double, dont la découverte est due à MM. Gélis et Fordos.

Ce sel a pour formule : $(Au^2O,S^2O^2),(NaO,S^2O^2)^3,4HO$.

On le prépare en mêlant des dissolutions concentrées de chlorure d'or et d'hyposulfite de soude, et en précipitant la liqueur par l'alcool.

Ce sel est purifié par des dissolutions dans l'eau et des précipitations successives par l'alcool.

Lorsqu'il est pur, il est blanc et cristallise en aiguilles fines. L'alcool n'en dissout qu'une faible quantité; il est, au contraire, excessivement soluble dans l'eau; sa saveur est sucrée.

Il est décomposé par la chaleur, et laisse pour résidu de l'or métallique et du sulfate de soude.

Lorsqu'on le traite par l'acide azotique, il est également décomposé; la réaction est très vive, et de l'or métallique se dépose.

L'hydrogène sulfuré et les sulfures forment dans sa dissolution un précipité noirâtre.

Il absorbe l'iode comme les hyposulfites ordinaires.

Le sulfate de fer, le chlorure d'étain et l'acide oxalique ne peuvent indiquer dans ce sel la présence de l'or. Non seulement les propriétés de ce métal sont masquées, mais quelques uns des caractères de l'acide hyposulfureux se trouvent également dissimulés. Ainsi, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et les acides végétaux, peuvent être ajoutés à sa dissolution sans déterminer de dépôt de soufre et de dégagement d'acide sulfureux. Lorsqu'on traite sa dissolution par le chlorure de baryum, il se forme un précipité gélatineux correspondant au sel de soude, et dans lequel l'équivalent d'oxyde d'or a été conservé, tandis que les 3 équivalents de soude se trouvent remplacés par 3 équivalents de baryte.

En traitant ce sel de baryte par l'acide sulfurique, on élimine toute la baryte, et l'on obtient l'hyposulfite d'or hydraté qui est incristallisable, très acide et peu altérable à la température ordinaire.

Les dissolutions des métaux des dernières sections décomposent l'hyposulfite d'or et de soude. Le chlorure d'or employé en excès transforme en acide sulfurique tout le soufre qu'il contient, et de l'or métallique se précipite.

La dissolution d'hyposulfite d'or et de soude est employée pour fixer les images daguerriennes : on fait dissoudre 1 gramme de ce sel dans 1000 grammes ou 1 litre d'eau distillée. C'est M. Fizeau qui a proposé le premier l'usage du mélange de chlorure d'or et d'hyposulfite de soude pour fixer les images daguerriennes.

Ce sel paraît avoir une certaine analogie avec le composé qui a été décrit précédemment sous le nom d'*aurosulfite de potasse*.

ALLIAGES D'OR.

L'or se combine avec la plupart des métaux.

Il s'unit directement avec le manganèse, le fer, le zinc, le cobalt, le nickel, l'étain, l'antimoine, le bismuth, le cuivre, l'argent, etc.

ALLIAGES D'OR ET DE CUIVRE.

L'or s'allie en toutes proportions avec le cuivre.

Le cuivre rehausse la couleur de l'or, augmente sa dureté, le rend plus fusible, mais diminue sa malléabilité et sa ductilité.

La densité des densités des alliages d'or et de cuivre est moindre que la moyenne des densités des métaux qui les composent.

La présence d'une quantité extrêmement petite de plomb dans les alliages de cuivre et d'or, et principalement dans les alliages monétaires, les rend très cassants.

Les alliages de cuivre et d'or sont beaucoup plus fusibles que l'or, et leur fusibilité augmente avec la proportion du cuivre; aussi les emploie-t-on pour souder l'or.

La soudure connue sous le nom d'*or rouge* est formée de 5 parties d'or et 1 partie de cuivre. Quelquefois on ajoute une certaine quantité d'argent aux alliages de cuivre et d'or employés comme soudure. L'or à 750 millièmes est soudé en général avec un alliage composé de 4 parties d'or, 1 partie de cuivre et 1 partie d'argent.

L'or, étant un métal peu dur, ne peut être employé à l'état de pureté pour fabriquer les monnaies, les médailles ou les bijoux. Des monnaies d'or pur se déformeraient rapidement, et leur empreinte serait peu durable. On durcit l'or en y ajoutant du cuivre.

Les monnaies d'or, en France, sont au titre de 900 millièmes. La loi accorde une tolérance de 2 millièmes, soit au-dessus, soit au-dessous de ce titre moyen. Ainsi, les monnaies dont le titre est compris entre 898 et et 902 millièmes ont un titre légal.

Les médailles sont plus riches en or que les monnaies; elles contiennent 916 millièmes d'or; la tolérance est de 2 millièmes au-dessous et de 2 millièmes au-dessus de ce titre.

Les alliages employés pour la bijouterie ont des titres également déterminés par une loi.

Ces titres sont au nombre de trois. Le titre le plus employé est celui de 750 millièmes; la tolérance est de 3 millièmes au-dessous : ainsi, un bijou à 747 millièmes est encore au titre légal. La tolérance est sans limites pour les titres qui dépasseraient 750 millièmes.

Les deux autres titres pour les bijoux d'or sont ceux de 840 et de 920 millièmes; mais ces alliages sont peu employés.

La composition des monnaies et des bijoux d'or se rapproche beaucoup de celle de deux alliages à proportions définies Au^3Cu — AuCu :

	Au^3Cu	AuCu
Or	903,00	756,00
Cuivre	97,00	244,00
	1000,00	1000,00

Les alliages d'or et de cuivre se ternissent d'autant plus vite à l'air que leur titre est plus bas. On peut les rendre brillants en les pas-

sant dans de l'ammoniaque caustique, et les lavant ensuite à grande eau.

Pour donner aux alliages d'or la couleur franche de l'or pur, on les soumet à une opération qu'on appelle *mise en couleur*. Cette opération consiste à déposer à la surface de l'alliage une couche mince de ~~cuivre~~ métallique, ou à dissoudre une partie du cuivre et de l'argent contenus dans l'alliage, afin de laisser de l'or presque pur à la surface.

AMALGAMES D'OR.

L'or se combine très facilement avec le mercure, même à la température ordinaire. Il suffit d'exposer une lame d'or à la plus faible émanation mercurielle pour la blanchir. Cette propriété sert même quelquefois à reconnaître des traces de mercure. Une pièce d'or frottée avec du mercure devient très fragile et peut se briser facilement entre les doigts.

Le mercure dissout une grande quantité d'or sans cesser d'être liquide. L'amalgame est d'un blanc d'argent; lorsqu'il est saturé d'or, il devient légèrement jaunâtre, et prend la consistance de la cire.

L'amalgame liquide, filtré à travers une peau de chamois, laisse passer du mercure contenant une très petite quantité d'or ; il reste dans la peau un amalgame blanc, de consistance pâteuse, formé d'environ 2 parties d'or et 1 partie de mercure.

L'or *en écailles*, nommé souvent *poudre d'or*, et qu'on emploie dans la peinture, s'obtient en alliant 1 partie d'or à 8 parties de mercure, et en séparant ensuite ce dernier métal par la distillation.

Tous les amalgames d'or laissent un résidu d'or pur lorsqu'on les chauffe au rouge vif.

ALLIAGES D'OR ET D'ARGENT.

L'or et l'argent peuvent s'unir en toutes proportions. Les alliages d'or et d'argent abandonnés, à un refroidissement très lent, éprouvent une sorte de liquation. Cette liquation ne s'opère toutefois que très difficilement, et un alliage d'or et d'argent en proportions quelconques, étant coulé dans une lingotière sphérique et convenablement brassé pendant qu'il est encore liquide, peut être regardé comme parfaitement homogène. (M. Levol.)

La densité de ces alliages est à peu près la même que la moyenne des densités des métaux qui les constituent.

Les alliages d'or et d'argent sont plus fusibles que l'or. Un alliage qui contient 25 pour 100 d'or fond à 1120°.

Ils sont plus durs et plus élastiques que l'or et l'argent.

Ces alliages sont très employés par les orfèvres, et portent les noms d'*or jaune*, d'*or pâle*, d'*or vert*, d'*électrum*.

L'or vert, qui est l'alliage le plus employé, est formé d'environ 70 parties d'or et 30 parties d'argent.

L'électrum se compose de 4 parties d'or et de 1 partie d'argent.

Le *vermeil* est de l'argent doré.

Il existe des alliages naturels d'or et d'argent qui présentent les compositions les plus diverses. Ces composés ont été surtout analysés par MM. Boussingault et G. Rose.

L'or natif contient le plus souvent de petites quantités d'argent.

L'analyse de différents échantillons d'or natif a fait voir que leur composition se rapproche de celle d'alliages à proportions définies :

$AgAu^6$. — $AgAu^8$. — $AgAu^{12}$. — $AgAu^{14}$. — $AgAu^{18}$. — $AgAu^{58}$. (M. Levol.)

ALLIAGES D'OR, D'ARGENT ET DE PLATINE.

Ces trois métaux peuvent se combiner en toutes proportions.

On reconnaît facilement la présence du platine dans ces alliages ternaires en les faisant bouillir avec de l'acide azotique qui, à la faveur de l'argent, dissout le platine en se colorant en jaune.

Une très faible proportion de platine suffit pour blanchir l'or.

ALLIAGES D'OR, D'ARGENT ET DE PALLADIUM.

Ces métaux s'unissent directement et en toute proportion. L'*auropoudre* est un minerai en petits grains cristallins, d'un jaune pâle, formé de 85,98 d'or, de 9,85 de palladium, et de 4,17 d'argent. (Berzelius.)

Les minerais aurifères de Gongo-Socco, au Brésil, et de plusieurs autres points de l'Amérique du Sud, contiennent un alliage de palladium, d'or, d'argent et d'un peu de cuivre et de fer.

L'exploitation de ces minerais, et surtout de ceux du Brésil, a introduit dans le commerce, et particulièrement en Angleterre, une assez grande quantité de palladium.

On traite ces minerais par l'acide azotique, qui n'attaque pas l'or. L'argent est précipité par une dissolution de sel marin ; on plonge dans la liqueur des lames de zinc qui précipitent le cuivre et le palladium. Ces deux métaux sont redissous dans l'eau régale, et la dissolution est sursaturée par l'ammoniaque : le chlorure de palladium ammoniacal se dépose, tandis que le cuivre reste dans la liqueur. Le sel double de palladium, chauffé au rouge, laisse l'*éponge de palladium*, qui est comprimée à la presse hydraulique et forgée ensuite comme le platine.

Il n'est pas rare de trouver dans le commerce des lingots d'argent contenant quelques millièmes de palladium.

ALLIAGES D'OR, D'ARGENT ET DE RHODIUM.

M. André del Rio a fait connaître un minerai formé de 61,2 d'or, 38,6 de rhodium et 0,2 d'argent.

ANALYSE DES ALLIAGES D'OR.

La détermination approximative du titre de l'or peut être faite avec la *pierre de touche*, et porte le nom d'*essai au touchau.* Cette opération, entre des mains exercées, donne le titre d'un alliage d'or à moins d'un centième, et présente l'avantage de ne pas altérer les pièces dont on veut connaître approximativement le titre.

L'essai au touchau nécessite l'emploi : 1° de la *pierre de touche ;* 2° des *touchaux ;* 3° de l'*acide pour les touchaux.*

La pierre qui sert pour les essais au touchau est connue sous le nom de *cornéenne lydienne*, ou simplement de *lydienne*, parce qu'on la retirait autrefois de la Lydie. On se sert maintenant de celles qui viennent de Saxe, de Bohême ou de Silésie. Les pierres de Silésie sont des basaltes ; elles sont formées de 50 de silice, 25 d'oxyde de fer, 15 d'alumine, 8 de chaux, et 2 de magnésie. Elles sont noires, très dures, inattaquables par les acides ; elles sont rugueuses, et retiennent facilement les traces des alliages d'or qu'on frotte contre leur surface.

M. D'Arcet a pu obtenir artificiellement des pierres de touche qui présentent les principales propriétés des pierres naturelles.

Les *touchaux* sont de petites lames d'alliages d'or et de cuivre dont les titres sont connus. On s'en sert pour comparer leurs traces sur la pierre de touche avant et après l'action de l'acide, avec les traces laissées dans les mêmes circonstances par les alliages qu'on examine.

L'*acide pour les touchaux* se compose de 98 parties d'acide azotique de 1,340 de densité (37° Baumé), de 2 parties d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,173 (21° Baumé), et de 25 parties d'eau. L'acide pour les touchaux peut aussi être formé de 123 parties d'acide azotique à 31° Baumé et de 2 parties d'acide chlorhydrique à 21° Baumé. (M. Levol.)

Pour essayer un alliage d'or à la pierre de touche, on fait sur cette pierre plusieurs *touches* de 4 à 5 millimètres de longueur sur 2 à 3 millimètres de largeur ; on a soin de ne pas se servir des premières *touches*, si l'objet a été fortement déroché ou mis en couleur, parce que sa surface se trouvant à un titre plus élevé que l'intérieur, l'essai fait sur les premières touches serait inexact.

La trace définitive étant faite, on la compare à d'autres traces laissées par des touchaux dont les titres sont connus ; on mouille ces diverses

traces avec une barbe de plume ou une baguette de verre trempée dans l'acide, et l'on examine l'effet de l'acide.

La trace disparaît entièrement et presque subitement si elle a été faite avec du cuivre; elle résiste, si le bijou est au titre de 750 millièmes ou au-dessus; dans ce cas un linge fin passé légèrement sur la pierre n'enlève pas la trace.

Avec une certaine habitude, on juge d'une manière très approximative du titre de l'alliage d'après la teinte verte plus ou moins foncée que prend l'acide, ainsi que l'épaisseur et la couleur de la trace d'or qui reste sur la pierre, et surtout en faisant des épreuves comparatives avec des touchaux dont les titres sont connus.

ANALYSE DES ALLIAGES D'OR PAR LA COUPELLATION.

Ce mode d'essai, qui remonte à une époque fort ancienne, est fondé sur la propriété que présente l'or d'être inaltérable au contact de l'air aux températures les plus élevées, tandis que le cuivre et la plupart des autres métaux qui l'accompagnent, placés dans les mêmes circonstances, s'oxydent au contraire avec facilité.

Nous supposerons d'abord qu'il s'agit d'analyser un alliage d'or et de cuivre.

Il est assez difficile d'analyser exactement les alliages d'or et de cuivre en les passant à la coupelle avec du plomb, et en déterminant le poids du *bouton de retour;* ce bouton retient toujours du cuivre et même du plomb; de plus, si l'alliage contenait de l'argent, ce métal reste uni à l'or. Toutefois, dans les essais qui ne demandent pas un très haut degré de précision, la coupellation suffit pour l'analyse des alliages d'or et de cuivre : on peut même dire qu'elle fournit quelquefois des résultats plus précis que la coupellation de l'argent, parce que l'or est moins volatil que ce dernier métal, et pénètre plus difficilement dans la coupelle.

Des expériences faites sur des monnaies, des médailles d'or, et sur des alliages d'or et de cuivre, qu'on a coupellés avec du plomb, à une température d'un *rouge vif*, ont indiqué quelquefois très exactement le titre de l'or, mais elles ont aussi donné des surcharges ou des pertes de 1, 2 et 3 millièmes. La principale difficulté que présente la coupellation directe d'un alliage d'or et de cuivre paraît consister surtout dans l'absorption de l'or par la coupelle, lorsque la température est très élevée, et dans l'impossibilité de séparer complétement le cuivre et le plomb, lorsqu'au contraire la température est trop basse.

Pour analyser exactement un alliage d'or et de cuivre, on le coupelle à une température modérée avec une certaine quantité d'argent, et l'on traite le bouton par un excès d'acide azotique qui dissout les métaux

étrangers et laisse l'or à l'état de pureté. Cette opération porte le nom de *départ*.

Pour que l'analyse donne des résultats exacts, on doit observer un certain rapport entre la proportion de l'or et celle de l'argent qu'on ajoute à l'alliage.

Si l'on employait une trop faible quantité d'argent, la présence de l'or empêcherait l'acide azotique de dissoudre entièrement le cuivre et l'argent. Si l'argent était en grand excès, l'or, après l'action de l'acide azotique, serait très divisé, et par conséquent plus difficile à rassembler et à laver.

Une longue expérience a montré que l'opération du départ, c'est-à-dire la séparation de l'argent au moyen de l'acide azotique, s'exécute d'une manière complète lorsque, dans le bouton, l'or est à l'argent dans le rapport de 1 partie d'or à 3 parties d'argent ; aussi donne-t-on le nom d'*inquartation* à l'opération qui a pour but d'ajouter à l'alliage une quantité d'argent telle, que l'or soit à l'argent dans le rapport de 1 à 3.

Quant au plomb nécessaire pour passer l'alliage à la coupelle, sa proportion doit augmenter avec celle du cuivre.

Voici le meilleur dosage établi expérimentalement au laboratoire de la Monnaie de Paris :

Titres de l'or allié au cuivre.	Quantités de plomb nécessaires pour enlever le cuivre par la coupellation.
1000 millièmes	1 partie.
900	10 —
800	16 —
700	22 —
600	24 —
500	26 —
400	34 —
300	34 —
200	34 —
100	34 —

Ainsi une monnaie dont le titre moyen est $\frac{900}{1000}$ exige, pour être passée à la coupelle, dix fois son poids de plomb. En opérant sur 0gr,500, comme on le fait ordinairement, il faudra coupeller l'alliage avec 1gr,350 d'argent et 5 grammes de plomb.

La coupellation de l'or n'exige pas les mêmes soins minutieux que la coupellation de l'argent, parce que le *rochage* est moins à craindre, et surtout parce que l'or n'est pas volatil, et que la coupelle l'absorbe difficilement.

Cependant l'alliage ne doit être laissé dans le moufle que le temps nécessaire à la coupellation. Si l'or était abandonné pendant quelques minutes dans la coupelle à une température d'un rouge vif, et au milieu

du courant d'air qui s'établit toujours dans le moufle, il pourrait éprouver une perte de 2 à 3 millièmes de son poids.

Avant de procéder à l'analyse exacte d'un alliage d'or, il faut connaître approximativement son titre, afin de l'inquarter; on l'*approxime* au moyen de la pierre de touche, ou en passant à la coupelle 0gr,100 d'alliage avec 0,300 d'argent et 1 gramme de plomb. Le bouton, aplati et mis en ébullition pendant quelques minutes avec 5 à 6 grammes d'acide azotique, donne un résidu d'or dont le poids indique le titre approximatif de l'alliage.

On pèse ensuite avec exactitude 0gr,500 d'alliage, on l'introduit dans un petit morceau de papier avec la quantité voulue d'argent.

On pèse également le plomb nécessaire à la coupellation, et on le porte dans une coupelle bien rouge; lorsque le plomb est *découvert*, c'est-à-dire que sa surface est nette et brillante, on y ajoute l'alliage ainsi que l'argent. Les phénomènes indiqués dans la coupellation de l'argent se représentent avec quelques légères différences dans celle de l'or.

Lorsque le bouton s'est fixé, on l'enlève, on l'aplatit sur un tas d'acier; on le recuit, on le lamine, et on le recuit une seconde fois. La lame mince ainsi obtenue, roulée sur elle-même en spirale, constitue le *cornet* qu'il faut soumettre au *départ*, c'est-à-dire à l'action de l'acide azotique.

On introduit le cornet dans un petit matras d'essai et on le fait bouillir une première fois pendant vingt minutes avec 30 à 35 grammes d'acide azotique à 22° Baumé, et une seconde fois pendant dix minutes avec 25 à 30 grammes du même acide à 32° Baumé. Un acide trop concentré employé en premier lieu pourrait déchirer le cornet.

Après ces deux ébullitions successives, on lave le cornet à deux reprises avec de l'eau distillée; on remplit entièrement d'eau le matras, et on le renverse avec précaution dans un petit creuset d'argile où le cornet tombe sans se briser. On décante l'eau qui recouvre l'or, et l'on porte le creuset à une température rouge, mais insuffisante toutefois pour fondre le métal. Le poids du cornet donne le titre de l'alliage.

Le cornet qui a subi l'action de l'acide azotique est volumineux, d'un brun jaunâtre et excessivement friable : il serait impossible de le toucher avec les doigts sans le briser, on ne doit le manier que sous l'eau; le recuit rapproche les particules de l'or et leur donne de l'adhérence.

Pendant le recuit, le cornet, sans changer de forme, diminue de deux à trois fois son volume.

Le départ exécuté convenablement ne laisse avec l'or que des traces d'argent qui produisent une légère surcharge sur les alliages très riches en or qui n'ont exigé que peu de plomb pour leur coupellation.

Lorsque l'alliage est au contraire très chargé de cuivre, cette surcharge se trouve dissimulée par l'absorption de l'or dans la coupelle.

Pour les titres intermédiaires, la surcharge et la perte peuvent se compenser, et donnent un titre exact.

Les expériences synthétiques rapportées dans le tableau suivant peuvent servir de base à une table de compensation qui permettrait, au moyen d'une correction, d'obtenir toute l'exactitude que comporte la coupellation de l'or.

Titres vrais de l'or.	Titres obtenus.	Différences.
900	900,25	0,25
800	800,50	0,50
700	700	0,0
600	600	0,0
500	499,50	0,50
400	399,50	0,50
300	299,50	0,50
200	199,50	0,50
100	99,50	0,50

Les expériences consignées dans ce tableau ont été faites avec des mélanges d'or et de cuivre purs et coupellés avec les quantités de plomb indiquées page 384.

Pour éviter les surcharges que présente toujours l'or à des titres élevés, et surtout l'or fin, il faut laminer le cornet avec soin, le recuire complétement et le soumettre à trois traitements successifs par l'acide azotique. Sans cette précaution, l'or pur ou à 1000 millièmes ressortirait au titre de 1000,25 — 1000,50, et quelquefois même 1001.

ANALYSE DU DORÉ.

Le *doré* est un alliage formé d'or, d'une forte proportion d'argent et d'une petite quantité de cuivre.

L'argent contenu dans les alliages de cette espèce peut être dosé par la voie humide toutes les fois que l'or n'excède pas 200 à 300 millièmes. Seulement, pour enlever à l'or les dernières traces d'argent qu'il pourrait retenir, il faut réduire l'alliage en lames très minces et le faire bouillir avec de l'acide azotique concentré, avant de précipiter la dissolution par le sel marin normal. On dose l'or dans une seconde expérience, en passant l'alliage à la coupelle, et soumettant le bouton de retour au départ ordinaire par l'acide azotique.

Lorsqu'on détermine l'argent par la différence entre le poids du bouton de retour et celui de l'or, il faut avoir la précaution de passer à la coupelle un *témoin* à côté de l'alliage, car le bouton éprouve toujours une surchage due à la présence de l'or.

Il est également très important d'examiner les lingots de doré avant de les analyser, afin de s'assurer s'ils présentent des indices de *rochage ;* en

effet, les parties *rochées* sont toujours moins riches en or. Les lingots qui ont éprouvé le rochage doivent être essayés à la goutte.

Le tableau suivant montre la différence qui peut exister, dans un alliage d'or et d'argent, entre la partie rochée et la masse restante.

	Partie rochée.	Masse restante.
Argent. . .	902	863
Or.	98	137
	1000	1000
Argent. . .	962	941
Or.	38	59
	1000	1000
Argent. . .	958	938
Or.	42	62
	1000	1000
Argent. . .	951	930
Or.	49	70
	1000	1000

(M. Levol.)

ANALYSE DES ALLIAGES D'OR, D'ARGENT, DE PLATINE ET DE CUIVRE.

On passe les alliages de cette espèce à la coupelle avec du plomb, à une température un peu supérieure à celle des essais d'argent et de cuivre. La perte de poids après la coupellation indique la proportion du cuivre.

L'alliage est coupellé avec addition d'argent, à moins qu'il ne contienne déjà une quantité suffisante de ce métal. Le bouton, après avoir été martelé et laminé, est traité par l'acide sulfurique bouillant qui dissout tout l'argent. Le résidu, lavé et desséché, donne par différence la proportion d'argent.

Ce résidu n'est plus formé que d'or et de platine. On le passe encore à la coupelle en y ajoutant une quantité d'argent six fois plus grande que celle du platine.

Le nouveau bouton est laminé et traité par l'acide azotique bouillant qui dissout le platine à cause de la présence de l'argent.

Le résidu donne l'or; on obtient le platine par différence.

Comme l'or pourrait retenir quelques millièmes de platine, on doit, pour s'assurer de l'absence de ce dernier métal, passer une dernière fois l'or à la coupelle avec de l'argent, et traiter de nouveau l'alliage par l'acide azotique.

Si l'acide azotique ne se colore pas, et si le poids de l'or reste invariable, on peut être sûr que tout le platine avait été enlevé. Dans le cas contraire, il faut s'en rapporter à la dernière pesée.

L'emploi des *témoins* est indispensable pour les alliages d'argent qui contiennent de l'or ou du platine ; la présence de ces deux métaux détermine toujours une surcharge considérable dans le poids du bouton de retour, et fait porter beaucoup trop haut le titre de l'argent.

La présence du palladium empêche aussi l'argent de se séparer des derniers millièmes de cuivre.

AFFINAGE DES MÉTAUX PRÉCIEUX.

L'argent provenant de l'exploitation des mines d'Amérique, les anciennes monnaies d'Europe, certaines piastres du Mexique et du Pérou, les lingots provenant des déchets d'orfèvre, contiennent du cuivre et de l'or. L'affinage de cet alliage triple a pour but de séparer l'or et l'argent, et de faire passer le cuivre à l'état de sulfate. Cette opération, telle qu'elle est pratiquée aujourd'hui dans plusieurs grandes usines, a atteint un degré de simplicité tel, qu'on peut affiner avec avantage des alliages qui contiennent moins d'un demi-millième de leur poids d'or (1).

L'argent aurifère, après avoir été fondu et grenaillé dans l'eau, est introduit dans une chaudière de platine, où on le fait bouillir avec deux fois à deux fois et demie son poids d'acide sulfurique à 66°. L'opération, faite sur 35 à 40 kilogrammes de grenailles d'alliage, dure trois à quatre heures ; on juge qu'elle est terminée, lorsque l'effervescence a cessé et que l'acide sulfurique commence à distiller.

L'acide sulfurique produit, en attaquant l'alliage, un dégagement abondant d'acide sulfureux qu'on perd, en général, dans l'atmosphère, mais qu'il est mieux de recueillir dans une chambre de plomb où on le transforme en acide sulfurique au moyen de l'acide azotique. Les équations



$$Ag+2(SO^3,HO)=AgO,SO^3+SO^2+2HO \quad \text{et} \quad Cu+2(SO^3,HO)=CuO,SO^3+SO^2+2HO$$

montrent que la quantité d'acide sulfurique qui passe à l'état d'acide sulfureux est précisément égale à celle qui entre dans la composition des sulfates d'argent et de cuivre. Avant de se rendre dans la chambre de plomb ou de se perdre dans l'air, les gaz et les vapeurs passent d'abord dans un tuyau de plomb horizontal d'un développement de 8 à 10 mètres, communiquant avec un réservoir de plomb où viennent se condenser l'acide sulfurique entraîné ou distillé et une certaine quantité de sulfate d'argent. Cet acide, fortement chargé d'acide sulfureux, marque 40 à 45°.

Lorsque la dissolution est terminée, on introduit dans la chaudière 2 kilogrammes à 2 kilogrammes et demi d'acide sulfurique à 58°, prove-

(1) On affine quelquefois, dans l'usine de Belleville, des lingots qui ne contiennent que 4 décigrammes d'or par kilogramme d'argent. (M. Barré.)

nant de la concentration des eaux acides du sulfate de cuivre. Après quelques instants d'ébullition, on retire la chaudière du feu, et on l'abandonne au repos pendant une demi-heure. L'or se précipite; on décante la liqueur qui contient les sulfates de cuivre et d'argent, et on l'étend d'eau jusqu'à ce qu'elle marque environ 25 à 30° à l'aréomètre.

Cette dissolution est introduite dans une grande chaudière de plomb où l'on fait arriver de la vapeur, et on la met en contact avec des lames de cuivre. L'argent se précipite sous la forme de petits cristaux (*chaux d'argent*) : on juge qu'il ne reste plus d'argent en dissolution, lorsqu'une petite quantité de la liqueur filtrée et essayée dans un verre avec quelques gouttes d'une dissolution de sel marin ne se trouble plus.

Dans quelques usines, on laisse écouler les eaux dans des citernes revêtues de plomb, et on les abandonne au repos pendant plusieurs jours, en les laissant en contact avec des lames de cuivre, afin de précipiter les dernières traces d'argent.

Lorsque les matières argentifères et aurifères sont à bas titre, les dissolutions sulfuriques sont troubles et laissent au fond des vases et des marmites à décanter un dépôt considérable contenant des sulfates d'argent et de cuivre mêlés à de l'or excessivement divisé.

Ces dépôts sont étendus d'eau et versés dans une chaudière particulière; on les précipite par le cuivre, on lave le nouveau dépôt, on le sèche, et après l'avoir fondu, on le traite par l'acide sulfurique. Les dissolutions claires provenant de ces deux opérations sont versées dans la chaudière à précipiter l'argent.

On a recours quelquefois à un autre procédé plus rapide pour traiter les dépôts qui se rassemblent difficilement. On les lave à l'eau chaude, et on les abandonne au repos; le précipité, qui consiste en or métallique, mêlé encore à du sulfate d'argent, est mis à égoutter, et traité ensuite dans le vase de platine par de l'acide sulfurique; on obtient ainsi une dissolution d'argent très limpide. Le dépôt d'or se forme avec facilité et se rassemble au fond du vase. On le traite à deux reprises par de l'acide sulfurique, et après l'avoir bien lavé, il ne reste plus qu'à le fondre. La dissolution d'argent est ensuite versée dans le vase à précipiter.

Lorsqu'au lieu de dissoudre l'argent dans des vases de platine, on se sert de chaudières de fonte, on peut opérer indifféremment sur des grenailles ou sur des lingots d'argent, et exécuter l'opération sur une quantité d'argent aurifère s'élevant jusqu'à 200 ou 300 kilogrammes à la fois. Comme l'altération des chaudières de fonte est moins à craindre que celle des vases de platine, on peut employer des acides moins purs; l'expérience a démontré, en outre, que la dissolution des lingots dans des chaudières de fonte exige moins d'acide que lorsqu'on opère dans des vases de platine.

Les dissolutions sont jetées presque bouillantes dans une chaudière de

plomb couverte et remplie aux deux tiers d'eaux mères de sulfate de cuivre. On les chauffe à 100° avec un jet de vapeur continu jusqu'au moment où le liquide est saturé de sulfate d'argent.

Le jet de vapeur étant supprimé, la liqueur, après un repos d'une heure, est décantée dans une chaudière à précipiter l'argent, au moyen d'un siphon ou d'un robinet placé à 25 ou 30 centimètres du fond de la chaudière, où l'or s'est déposé. Après plusieurs lavages successifs, on enlève cet or, on le traite par l'acide sulfurique dans un vase de platine, on le lave et on le fond.

L'argent précipité par le cuivre est lavé avec soin, séché dans une chaudière de fonte, sur un feu de coke, ou comprimé à la presse hydraulique ; on en forme des espèces de lingots qui acquièrent par la pression de l'éclat et de la cohésion, mais qui retiennent encore 8 à 10 pour 100 d'eau. On les chauffe graduellement avant de les fondre, afin que les creusets n'éclatent pas ; on coule ensuite l'argent en lingots.

L'argent d'affinage ne contient plus que des traces impondérables d'or ; mais il est encore allié à 5 ou 6 millièmes de cuivre.

L'or provenant de l'affinage est ordinairement purifié par deux traitements à l'acide sulfurique concentré, ainsi que nous l'avons déjà dit. On l'affine quelquefois d'une manière plus complète, mais moins économique, en le fondant avec trois fois son poids d'argent, et traitant l'alliage par l'acide azotique bouillant. Le résidu insoluble est lavé avec soin et fondu.

L'or sortant des ateliers d'affinage est au titre d'environ $\frac{995}{1000}$.

La dissolution acide du sulfate de cuivre séparée par décantation de la *chaux d'argent* contient, indépendamment du cuivre qui existait dans les lingots avant leur affinage, la quantité de sulfate de cuivre qui provient de la décomposition du sulfate d'argent par le cuivre. On l'évapore dans des chaudières de plomb jusqu'à ce qu'elle marque environ 40° à l'aréomètre. Il se dépose par le refroidissement de petits cristaux confus d'un sel d'un bleu pâle, qui est du sulfate de cuivre en partie anhydre. L'eau mère fournit de nouvelles quantités du même sel par des évaporations successives, et l'on obtient en dernier lieu une liqueur d'une couleur foncée, marquant 52° Baumé, qui n'est plus, pour ainsi dire, que de l'acide sulfurique aqueux. On fait rentrer cet acide dans la fabrication.

Le sulfate de cuivre qui a cristallisé dans une liqueur qui contient beaucoup d'acide sulfurique libre ne saurait être livré au commerce dans cet état. On le redissout dans l'eau ; lorsque la dissolution marque 42° à l'aréomètre, elle laisse déposer par le refroidissement de beaux cristaux bleus de sulfate de cuivre presque pur, contenant 5 équivalents d'eau de cristallisation.

La récolte de ce sel n'a lieu qu'après plusieurs jours, afin que les cris-

taux, ayant acquis un certain volume, puissent être enlevés plus facilement. Les cristallisoirs sont revêtus de plomb; ils ont ordinairement 1 mètre de hauteur sur 1 mètre et demi à 2 mètres de longueur, et 1 mètre de largeur.

On doit, autant que possible, éviter l'emploi du cuivre et du fer dans la confection des vases et instruments divers dont se compose un atelier d'affinage. Dans la fabrique dirigée par M. Barré, les pompes qui servent à monter les dissolutions acides de sulfate de cuivre sont faites avec un alliage de plomb et d'étain durci par une petite quantité d'antimoine.

Le sol des ateliers est lui-même recouvert de plomb, et il peut être lavé avec facilité.

Les creusets dans lesquels on fond l'argent sont de terre de Picardie, très légers, réfractaires: ils n'éclatent presque jamais, et peuvent contenir de 70 à 90 kilogrammes d'argent. Leur prix varie de 40 à 60 centimes. Leur paroi très mince permet de les porter rapidement au rouge. On évalue à 15 centimes tout au plus la dépense et la perte occasionnée par la fusion et la mise en lingot d'un kilogramme d'argent. Le conduit horizontal qui communique des fourneaux de fusion à la cheminée de l'usine doit présenter un développement considérable, afin que l'argent entraîné par l'air ou volatilisé puisse se condenser.

Les tentatives faites à la monnaie de Lille pour substituer le fer au cuivre dans la précipitation de l'argent n'ont pas eu de résultat satisfaisant. Toutefois, à défaut de cuivre, on pourrait employer le fer.

Lorsque la proportion d'argent ne s'élève pas au-dessus de 200 à 300 millièmes dans les alliages aurifères, au lieu de traiter directement ces alliages par l'acide sulfurique, on les grille au rouge sombre, surtout lorsqu'ils sont dans un grand état de division. On les fait ensuite chauffer avec de l'acide sulfurique faible qui dissout le cuivre oxydé, et le résidu métallique, dont le titre s'est ainsi élevé à 500 ou 600 millièmes, est affiné à la manière ordinaire.

Le mode d'affinage par l'acide sulfurique a été pratiqué pour la première fois par M. Dizé.

On évalue à 1608 millions la valeur des pièces d'argent aurifère frappées en France antérieurement à 1824, époque à laquelle le procédé d'affinage par l'acide sulfurique a été découvert.

Ces pièces contiennent un peu moins d'un millième (90 ou 95 centièmes de millième) d'or, en sorte qu'on peut porter à 16 ou 18 millions de francs la valeur de cet or, en supposant que les deux tiers environ de ces monnaies d'argent se trouvent encore dans la circulation.

Toutefois il faut dire que depuis longtemps les pièces de 5 francs aurifères, triées parmi les plus lourdes, ont été démonétisées par le commerce; on peut évaluer à 200 millions les pièces qui ont subi l'opération de l'affinage.

Il serait à désirer, dans l'intérêt public, que la refonte complète des pièces d'argent aurifère eût lieu le plus promptement possible. L'or qu'elles contiennent paierait la plus grande partie des dépenses que cette grande opération nécessiterait.

EXTRACTION DE L'OR.

L'or se trouve presque toujours à l'état natif; quelquefois il est pur; le plus souvent il renferme des quantités variables d'argent. Dans certaines localités on le rencontre en combinaison avec le tellure.

Il est ordinairement cristallisé en cubes, ou en octaèdres ou sous des formes qui en dérivent; on le rencontre aussi en lamelles, en paillettes ou ramifications. On l'observe, mais assez rarement, en masses isolées, qui portent le nom de *pépites*.

M. de Humboldt cite une pépite provenant des mines du Pérou qui pesait 12 kilogrammes. On a trouvé, en 1842, dans les sables de Miask (monts Ourals), une pépite de 36 kilogrammes.

L'or se trouve associé à la pyrite de fer, au sulfure de cuivre, à la galène, à la blende, au mispickel, au cobalt gris, au manganèse lithoïde, au tellure natif, à la malachite, à l'argent sulfuré, à l'argent rouge, au sulfure d'antimoine.

L'or se rencontre dans les terrains primitifs, dans les terrains de transition, dans les trachytes, les trapps et les terrains de transport formés en général de fragments et de cailloux roulés, quartzeux, liés entre eux par un ciment argilo-ferrugineux et contenant des débris de roches primitives, du fer oxydé magnétique.

Les mines d'or les plus riches sont les filons de sulfure d'argent aurifère qui traversent les terrains intermédiaires : telles sont les mines du Mexique, du Pérou, de la Hongrie, de la Transylvanie et des monts Ourals en Sibérie. On a trouvé récemment dans la Californie et l'Australie des filons de quartz aurifère d'une grande richesse.

L'or disséminé en paillettes dans des sables argileux et ferrugineux forme des sables aurifères qui sont charriés par un très grand nombre de rivières, et que l'on exploite souvent avec avantage.

Les sables les plus riches sont ceux qu'on a récemment découverts dans la Californie et dans l'Australie; les sables du Brésil sont moins riches, mais on y trouve en même temps du platine, des diamants, etc. On cite aussi ceux du Chili, de la Nouvelle-Grenade, du Mexique et du Pérou, de la Sibérie.

Il existe en Europe un grand nombre de sables aurifères, mais beaucoup moins riches que les précédents.

En France, les rivières aurifères sont très nombreuses : nous citerons l'Ariége, le Gardon, la Cèze, le Rhône aux environs de Genève, le Rhin près de Strasbourg, la Garonne près de Toulouse, l'Hérault près de Montpellier, etc. Ces sables ne sont pas assez riches pour être exploités régulièrement.

L'or s'extrait des terrains d'alluvion ou des filons par des procédés que nous allons indiquer.

OR DES TERRAINS D'ALLUVION.

L'alluvion aurifère est soumise à un courant d'eau assez rapide dans un canal étroit.

Les matières terreuses sont enlevées facilement par l'eau. Lorsqu'il ne reste plus que du gravier, le lavage se termine dans un grand plat de bois de forme conique ; on obtient d'abord un sable ferrugineux qui, soumis à un second lavage, donne de l'or en poudre.

Lorsque le sable aurifère contient des grains de platine, on l'amalgame en le frottant sous l'eau avec du mercure : dans ce cas, l'or seul se dissout dans le mercure ; l'amalgame est soumis ensuite à la distillation.

L'or de Choco contient environ 12 pour 100 de platine en grains.

RICHESSE RELATIVE des sables ou graviers de chaque localité.	RHIN. (M. DAUBRÉE.)	EDER (Westphalie). (M. D'ESCHWEGE)	SIBÉRIE. (M. DE HUMBOLDT)	CHILI. (M. DOMEYKO.)
1re qualité.	0,000000562	0,000000390	0,000006000	0,000078080
2e qualité	0,000000243	0,000000222	»	»
3e qualité (moyenne des sables exploités). . . .	0,000000132	0,000000130	0,000002600	0,000009760
Minimum des sables exploités.	0,000000120	»	0,000001000	»
Moyenne du gravier non exploitable	0,000000008	0,000000016	0,000000650	0,000001000

Voici les résultats de l'analyse de deux échantillons d'or de la Californie :

Or	90,70	86,57
Argent	8,80	12,33
Fer.	0,38	0,54
Cuivre	»	0,29
	99,88	99,73
	(M. Rivot.)	(M. Henry.)

L'or de l'Australie contient en général beaucoup moins d'argent que l'or de la Californie ; ainsi un échantillon d'or de Bathurst contenait 95,69 d'or, 3,92 d'argent, et 0,16 de fer. (M. Henry.)

L'exploitation des sables aurifères de la Nouvelle-Galles du Sud et de la province Victoria a produit, pendant l'année 1852, une quantité d'or dont la valeur dépasse de 400,000,000 francs. Les gisements aurifères occupent une immense étendue de terrain et se prolongent probablement dans la terre de Van-Diémen et dans la Nouvelle-Zélande.

OR DES FILONS.

L'or des filons se trouve ordinairement mélangé au quartz, à la pyrite de fer, à l'oxyde de fer, à la blende, au sulfure d'antimoine, etc.

En Amérique, tout minerai qui contient $\frac{1}{30000}$ d'or est soumis à l'exploitation.

On extrait l'or :

1° Par la fonte ;

2° Par le lavage ;

3° Par l'amalgamation.

Le traitement par la fonte consiste à fondre le minerai, soit seul, soit avec des matières plombifères, de manière à former des mattes qui sont soumises à l'action du plomb fondu qui s'allie à l'or. L'or est ensuite séparé du plomb par coupellation.

L'extraction de l'or par lavage est une opération dans laquelle le minerai, après avoir été grillé dans un fourneau à réverbère, est soumis au lavage dans des plats de bois, et débarrassé ainsi des matières étrangères plus légères que l'or et qui se trouvent entraînées par les lavages.

L'amalgamation convient à tous les minerais.

Cette méthode consiste à broyer le minerai avec du mercure au moyen d'un moulin, qui ressemble beaucoup à celui que l'on emploie pour broyer le sable dans les fabriques de porcelaine.

On fait arriver un courant d'eau continu sur le minerai, afin d'enlever les matières étrangères ; on retire l'amalgame à mesure qu'il se forme ; on le filtre pour le séparer du mercure en excès, et on le soumet ensuite à la distillation. On obtient ainsi de l'or argentifère.

Pour séparer l'or de l'argent, on chauffe l'alliage au rouge obscur dans un vase poreux, pendant vingt-quatre ou trente heures, avec un cément composé de sel marin et de brique pilée ; l'or se débarrasse alors de presque tout l'argent qu'il contient ; l'argent passe dans le cément à l'état de chlorure, d'où il est extrait par l'amalgamation.

On admet généralement que dans cette opération l'air humide réagit

sur le sel marin, en présence de la silice, forme de l'acide chlorhydrique qui attaque l'argent et le transforme en chlorure d'argent.

Après ce traitement, l'or retient encore de l'argent : pour l'obtenir parfaitement pur, on le soumet à une opération qui porte le nom de *départ*, et qui repose sur le même principe que l'*affinage*, dont nous avons parlé plus haut.

PLATINE.

Équivalent : $Pt = 1232,08$.

Historique.

Le platine n'a été introduit en Europe que vers l'année 1740, par un Anglais nommé Wood; son nom vient du mot espagnol *platina*, qui signifie *petit argent* (diminutif de *plata*, argent). Ce métal était connu depuis longtemps en Amérique, mais on n'en faisait aucun usage; ce n'est que depuis le commencement de ce siècle qu'il est employé dans les laboratoires de chimie et dans les arts.

Propriétés.

Le platine forgé est presque aussi blanc que l'argent; il prend un grand éclat par le poli; il n'a ni saveur, ni odeur; il est très ductile et très malléable: il occupe le cinquième rang parmi les métaux pour la malléabilité, et le troisième pour la ductilité.

Un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 124 kilogrammes.

Le platine est plus mou que l'argent; mais des traces d'iridium augmentent sa dureté. Il est plus dur que le cuivre et moins dur que le fer. C'est le moins dilatable de tous les métaux. Sa densité varie entre 21,47 et 21,53, selon qu'il a été plus ou moins écroui. La densité du platine fondu ne dépasse pas 21. (M. Marchand.)

Le platine est infusible au feu de forge, mais il fond facilement au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, ou à la chaleur produite par une pile énergique. A la chaleur blanche, il se ramollit, se laisse forger, et peut se souder sur lui-même comme le fer. Cette propriété est très précieuse; elle permet de confectionner des ustensiles de platine. Le platine paraît être volatil lorsqu'on le chauffe à une température très élevée, et produit des étincelles brillantes quand on l'expose à la flamme du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.

Le platine n'est oxydé par l'air, ni à froid, ni à chaud. Il ne décompose pas l'eau et n'est attaqué que par un petit nombre d'acides.

L'acide azotique n'a pas d'action sur le platine pur, mais il le dissout lorsqu'il est allié à une quantité suffisante d'argent ou d'or. Son véritable dissolvant est l'eau régale : 100 parties d'une eau régale formée de 75 parties d'acide chlorhydrique à 15°, et de 25 parties d'acide azotique à 35°, peuvent dissoudre 13,2 parties de platine.

Les acides sulfurique et chlorhydrique ne dissolvent pas le platine.

Le platine est fortement attaqué par la potasse et la lithine, et plus

difficilement par la soude. Un mélange de nitre et de potasse l'attaque très rapidement.

Le bisulfate de potasse agit aussi sur le platine.

Plusieurs oxydes, même ceux qui sont irréductibles par la chaleur, attaquent le platine sous l'influence d'une température élevée.

Le platine en mousse s'unit au soufre lorsqu'on le chauffe suffisamment; le platine forgé ne se combine que très difficilement avec le soufre.

Le phosphore et l'arsenic s'unissent aussi au platine en éponge, et forment un phosphure et un arséniure très fusibles.

Lorsqu'on brûle dans un creuset de platine une substance organique contenant du phosphore, comme la matière cérébrale, il se produit, par la réduction de l'acide phosphorique, du phosphure de platine qui est très fusible; aussi le creuset est-il percé en quelques instants.

Le chlore est absorbé lentement par le platine. L'iode et le brôme n'ont pas d'action sur lui.

Un mélange de silice et de charbon attaque ce métal et forme du siliciure de platine (M. Boussingault). Les creusets de platine se trouvent rapidement attaqués lorsqu'on les chauffe dans un feu de charbon, car les cendres contiennent toujours de la silice. Il est indispensable pour conserver un creuset de platine de l'introduire dans un creuset de Hesse quand on le chauffe au charbon.

Le platine s'allie avec presque tous les métaux à une température plus ou moins élevée; lorsqu'il est très divisé, il peut s'unir au mercure.

Le platine métallique se présente sous différents aspects.

Lorsqu'il provient de la calcination du chlorure de platine ammoniacal, il est spongieux, terne, d'un gris cendré : on le nomme alors *platine en éponge* ou *en mousse;* l'éponge de platine prend de l'éclat par le frottement.

Lorsque le platine se précipite d'une de ses dissolutions, il se présente quelquefois sous la forme d'une poudre noire que l'on nomme *noir de platine.*

On peut préparer le noir de platine par différentes méthodes; celle que l'on suit ordinairement consiste à dissoudre du protochlorure de platine dans une dissolution concentrée de potasse, et à verser peu à peu de l'alcool dans la liqueur chaude, qu'on remue continuellement jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence; il se dégage de l'acide carbonique, et le platine se précipite sous la forme d'une poussière noire que l'on purifie en la faisant bouillir successivement avec de l'alcool, de l'acide chlorhydrique, de la potasse, et, en dernier lieu, avec de l'eau. (M. Liebig.)

On obtient aussi du noir de platine en faisant digérer avec du zinc métallique un mélange d'acide sulfurique concentré et de chloroplatinate de potassium ou d'ammoniaque. Le chlorure double est décomposé; le

platine réduit est lavé avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure. (M. Bœttger.)

L'éponge et le noir de platine peuvent, comme le charbon, condenser les gaz en dégageant de la chaleur, et déterminent, en présence de l'air, l'inflammation des gaz et des vapeurs combustibles.

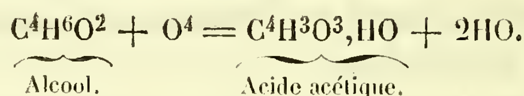
Le noir de platine peut absorber jusqu'à 745 fois son volume d'hydrogène.

Le platine divisé possède la propriété de déterminer des combinaisons par sa seule présence. Nous rappellerons ici les principales réactions qui s'opèrent sous l'influence du noir ou de la mousse de platine.

L'hydrogène et l'oxygène s'unissent en présence du platine divisé et produisent de l'eau. Le platine en feuilles très minces ou en fils très déliés devient incandescent dans un mélange détonant, et opère la combinaison des deux gaz.

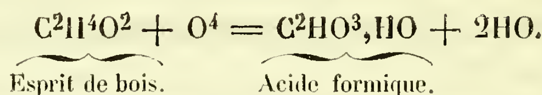
L'acide sulfureux et l'oxygène s'unissent sous l'influence de la mousse de platine légèrement chauffée, et forment de l'acide sulfurique anhydre.

L'alcool absorbe l'oxygène en présence du noir de platine, et se change en acide acétique :



$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^4 = \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}} + 2HO.$$

Sous l'influence du noir de platine, l'esprit de bois se change en acide formique, et cet acide, par une oxydation prolongée, se décompose en acide carbonique et en eau :



$$\underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esprit de bois.}} + O^4 = \underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}} + 2HO.$$

L'oxydation de l'alcool et de l'esprit de bois s'opère également en présence de la mousse de platine, pourvu qu'on ajoute un peu de potasse à ces deux liquides.

Quelques gouttes d'acide formique concentré, versées sur du platine en éponge, déterminent aussitôt l'incandescence de ce métal.

Le noir de platine, mêlé à des dissolutions alcalines, jouit de la propriété de transformer rapidement tous les sucres, au contact de l'air, en eau et en acide carbonique. (M. Dœbereiner.)

Sous l'influence du platine divisé, plusieurs substances éprouvent des dédoublements ou une combustion qui ne se manifestent, en l'absence de ce métal, qu'à des températures beaucoup plus élevées.

Le deutoxyde d'azote et l'ammoniaque se changent en acide azotique, sous l'influence de la mousse de platine et d'un excès d'oxygène, et réciproquement les combinaisons de l'azote avec l'oxygène produisent toutes

de l'eau et de l'ammoniaque, quand on les décompose par un excès d'hydrogène, en présence du platine divisé. (M. Kuhlmann.)

Berzelius a donné à la force particulière, et d'ailleurs entièrement inconnue, qui produit ces phénomènes, le nom de *force catalytique.*

Le platine divisé perd peu à peu ses propriétés catalytiques, lorsqu'il reste exposé à l'air libre ou qu'on le fait rougir trop fortement. On lui rend toute son énergie en le faisant bouillir avec de l'acide azotique ou de l'ammoniaque, le lavant et le séchant ensuite.

COMBINAISONS DU PLATINE AVEC L'OXYGÈNE.

Le platine forme deux oxydes qui ont pour formules : PtO — PtO^2.

Ces deux acides se combinent avec les acides et avec les bases.

Suivant Edmond Davy, il existerait un oxyde de platine intermédiaire entre le protoxyde et le deutoxyde de platine.

PROTOXYDE DE PLATINE.

Pt	1232,08	92,49
O	100,00	7,51
	1332,08	100,00

Le protoxyde de platine n'est connu qu'à l'état d'hydrate; on l'obtient en précipitant le protochlorure de platine par la potasse; il se dépose sous la forme d'une poudre noire dont une partie reste en dissolution dans la potasse.

Le protoxyde de platine est très peu stable; lorsqu'on le met sur des charbons ardents, il se réduit aussitôt; il se dissout lentement dans les sels azotique, sulfurique, acétique et les colore en brun. L'acide chlorhydrique bouillant le transforme en bichlorure et en platine métallique; lorsqu'il est récemment précipité, il se dissout dans la potasse et dans la soude.

On connaît une combinaison d'ammoniaque et de protoxyde de platine PtO,AzH^3 dont nous parlerons plus loin.

DEUTOXYDE DE PLATINE.

Pt	1232,08	86,03
O^2	200,00	13,97
	1432,08	100,00

Cet oxyde est noir à l'état anhydre, son hydrate est d'un jaune brun, et ressemble au peroxyde de fer hydraté.

Il se décompose complétement à une température élevée, dégage de l'oxygène et donne du platine métallique. Les corps combustibles le réduisent très facilement. Il se dissout dans les principaux acides et forme des sels colorés en brun jaune.

Il se combine avec les alcalis, les terres et les oxydes métalliques, et forme des sels dans lesquels il joue le rôle d'acide.

On obtient l'oxyde de platine en faisant bouillir le chlorure de platine avec un excès de potasse jusqu'à ce que le précipité jaune qui s'est formé d'abord (chloroplatinate de potassium) disparaisse complétement dans un excès d'alcali, et en précipitant ensuite par l'acide acétique le platinate de potasse qui s'est formé.

L'hydrate d'oxyde de platine ainsi obtenu est d'un brun jaune; il se dissout dans la potasse et la soude, et forme avec ces bases des *platinates* qui peuvent cristalliser par l'évaporation. (Fremy.)

BASES AMMONIACO-PLATINIQUES.

L'action de l'ammoniaque sur les chlorures de platine donne naissance à plusieurs composés au moyen desquels on a pu obtenir de nouvelles séries de sels qu'on désigne ordinairement par les noms des auteurs de leur découverte (sels de Gros, de Reiset, de Raewsky, etc). Les bases de ces sels peuvent être considérées comme des combinaisons de l'ammoniaque avec des oxydes de platine ou avec des oxychlorures de platine particuliers.

PROTOXYDE DE PLATINE AMMONIACAL. PtO,AzH^3.

(SECONDE BASE DE M. REISET.)

Ce composé se présente sous la forme d'une masse grisâtre, complétement insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque. Chauffé à 200° à l'abri de l'air, il dégage de l'eau, de l'ammoniaque et de l'azote, et laisse un résidu de platine métallique; cette décomposition paraît être accompagnée de la formation d'un azoture de platine Pt^3Az, qui n'a pu être isolé, la chaleur le décomposant facilement en platine et en azote. Lorsqu'on chauffe le protoxyde de platine ammoniacal à 200° au contact de l'air, il devient incandescent et brûle avec vivacité en laissant un résidu de platine.

Le protoxyde de platine ammoniacal se prépare en chauffant à 110° le protoxyde bi-ammoniacal hydraté $PtO,(AzH^3)^2,HO$; ce composé entre en fusion, se boursoufle beaucoup, dégage de l'eau et de l'ammoniaque et laisse un résidu grisâtre représenté par PtO,AzH^3.

Sels formés par le protoxyde de platine ammoniacal. — Ces sels

sont en général insolubles dans l'eau ; ils détonent par l'action de la chaleur. Ils se dissolvent dans l'ammoniaque et reproduisent ainsi les sels de la série suivante (formés par la base $PtO,2AzH^3$); réciproquement, quelques uns de ces derniers sels se dédoublent par l'action de la chaleur en ammoniaque et en sels ayant pour base PtO,AzH^3.

Protochlorure de platine ammoniacal. $PtCl,AzH^3$. — On connaît deux modifications isomériques de ce composé.

La première s'obtient en traitant par l'acide chlorhydrique ou un chlorure un sel ayant pour base PtO,AzH^3. Il se forme ainsi un précipité cristallin d'un beau jaune qui se dissout dans l'eau bouillante. On peut obtenir le même composé en traitant la seconde modification (sel vert de Magnus) par une dissolution d'azotate ou de sulfate d'ammoniaque; le sel vert se dissout à l'aide d'une ébullition prolongée et se dépose sous la forme de belles paillettes jaunes appartenant à la première modification.

La seconde modification (sel vert de Magnus) est le premier composé de la série ammoniaco-platinique qui ait été découvert. Il cristallise en aiguilles vertes insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide chlorhydrique. Il n'est pas attaqué à froid par les alcalis caustiques et les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés; il ne perd l'ammoniaque qu'il contient que par une longue ébullition avec les bases et les acides les plus énergiques. On le prépare en versant peu à peu dans de l'ammoniaque caustique une dissolution acide de protochlorure de platine ou en neutralisant par l'ammoniaque une dissolution bouillante de bichlorure de platine dans laquelle on a fait passer de l'acide sulfureux jusqu'au moment où elle cesse de se troubler par une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque. Le protochlorure de platine ammoniacal se dépose bientôt en aiguilles vertes.

Ce composé, de même que le chlorure jaune, donne de l'azote, de l'acide chlorhydrique, du chlorhydrate d'ammoniaque et un résidu de platine, quand on le chauffe vers 300°.

Si l'on verse une dissolution de protochlorure de platine dans une dissolution de protochlorure de platine bi-ammoniacal, on obtient un précipité identique avec le sel vert de Magnus : $PtCl + PtCl,2AzH^3 = (PtCl,AzH^3)^2$ (M. Peyrone). Cette réaction indique que le sel vert de Magnus doit être représenté par la formule $(PtCl,AzH^3)^2$, et son isomère par $PtCl,AzH^3$. M. Gerhardt le considère comme un *chloroplatinite de diplatosammine*, $Az^2H^5Pt,PtCl,HCl$.

Iodure de platine ammoniacal. PtI,AzH^3. — Ce composé est une poudre jaune qu'on obtient en faisant bouillir la dissolution de l'iodure bi-ammoniacal $PtI,2AzH^3$.

Cyanure de platine ammoniacal. $PtCy,AzH^3$. — Quand on fait réagir l'acide cyanhydrique sur le protoxyde de platine bi-ammoniacal hydraté

$PtO,2AzH^3,HO$, du cyanhydrate d'ammoniaque se dégage et il se dépose un précipité blanc, cristallin, dont la composition est représentée par $PtCy,AzH^3$.

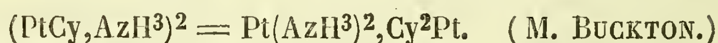
On obtient le même composé en faisant arriver un courant de cyanogène dans une dissolution aqueuse de protoxyde de platine bi-ammoniacal ou en décomposant par le cyanure de potassium le protochlorure de platine bi-ammoniacal.

Le cyanure de platine ammoniacal se produit encore quand on fait agir l'acide platinocyanhydrique HCy^2Pt sur le protoxyde de platine bi-ammoniacal ; de plus, lorsqu'on verse de l'azotate d'argent dans une dissolution de cyanure de platine ammoniacal, on obtient un précipité de platinocyanure d'argent, et la liqueur retient en dissolution de l'azotate de protoxyde de platine bi-ammoniacal :



$$(PtCy,AzH^3)^2 + AgO,AzO^5 = PtO,(AzH^3)^2,AzO^5 + AgCy^2Pt.$$

Ces deux dernières réactions permettent de considérer le cyanure de platine ammoniacal comme une combinaison de *platinocyanogène* Cy^2Pt et du composé hypothétique $Pt(AzH^3)^2$:



$$(PtCy,AzH^3)^2 = Pt(AzH^3)^2,Cy^2Pt. \quad \text{(M. Buckton.)}$$

Sulfate et azotate de protoxyde de platine ammoniacal. PtO,AzH^3,SO^3,HO et PtO,AzH^3,AzO^5. — Ces deux sels s'obtiennent en faisant bouillir du sulfate ou de l'azotate d'argent avec le proto-iodure de platine ammoniacal PtI,AzH^3. Ils peuvent cristalliser ; leur réaction est fortement acide. L'azotate est anhydre ; le sulfate retient 1 équivalent d'eau qu'on ne peut lui enlever sans le décomposer.

PROTOXYDE DE PLATINE BI-AMMONIACAL. $PtO,(AzH^3)^2,HO$.

(PREMIÈRE BASE DE M. REISET.)

Ce composé retient 1 équivalent d'eau. Il forme des aiguilles blanches opaques, déliquescentes, d'une saveur caustique, d'une réaction fortement alcaline, attirant l'acide carbonique de l'air. Il se comporte comme une base énergique et déplace l'ammoniaque de ses combinaisons.

On isole cette base en décomposant exactement par l'eau de baryte le sel qu'elle forme avec l'acide sulfurique. La liqueur, séparée du précipité de sulfate de baryte, est évaporée dans le vide.

Protochlorure de platine bi-ammoniacal. $PtCl,2AzH^3$. — Ce composé se présente en cristaux volumineux, légèrement colorés en jaune, qui contiennent 1 équivalent d'eau. Cette eau se dégage complétement à 110°. A 250°, le sel commence à dégager de l'ammoniaque et se change en une matière d'un beau jaune (protochlorure de platine ammoniacal) qui ne se décompose que vers 300° en azote, acide chlorhydrique, chlorhydrate

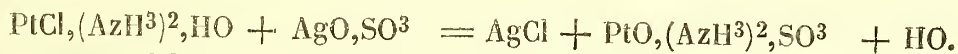
d'ammoniaque et platine métallique. Le chlorure anhydre reprend très rapidement 1 équivalent d'eau quand on le laisse au contact de l'air. Le chlorure hydraté ne dégage pas d'ammoniaque par l'action des alcalis caustiques à la température ordinaire, et il n'est décomposé par eux que très lentement à l'aide de la chaleur.

On prépare le protochlorure de platine bi-ammoniacal en faisant bouillir pendant plusieurs heures le protochlorure de platine avec un excès d'ammoniaque caustique. On obtient d'abord une matière verte qui se dissout peu à peu et donne une liqueur qui laisse déposer le protochlorure bi-ammoniacal cristallisé. Au lieu de protochlorure de platine on peut employer dans cette préparation le protochlorure de platine ammoniacal (sel vert de Magnus).

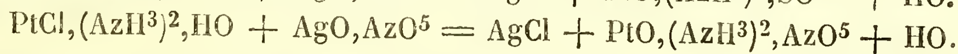
Le bichlorure de platine et le protochlorure de platine bi-ammoniacal peuvent former deux combinaisons. La première $(PtCl,2AzH^3)^2,PtCl^2$ est un précipité vert-olive qu'on produit en versant du bichlorure de platine dans une dissolution de protochlorure de platine bi-ammoniacal. La seconde $(PtCl,2AzH^3),PtCl^2$ est une poudre rouge, cristalline, peu soluble dans l'eau, qu'on obtient en faisant agir un excès de bichlorure de platine sur la combinaison précédente.

Bromure et iodure de platine bi-ammoniacaux. $PtBr,2AzH^3$ et $PtI,2AzH^3$. — Ces deux composés cristallisent en cubes ; on les obtient en précipitant le sulfate de protoxyde de platine bi-ammoniacal par le bromure ou l'iodure de baryum. L'iodure se décompose par l'ébullition en dégageant de l'ammoniaque et en laissant déposer un précipité jaune d'iodure ammoniacal PtI,AzH^3. Le bromure n'est pas altéré quand on fait bouillir sa dissolution.

Sulfate et azotate de protoxyde de platine bi-ammoniacal. $PtO,(AzH^3)^2,SO^3$ et $PtO,(AzH^3)^2,AzO^5$. — Ces deux sels sont neutres, sans action sur les réactifs colorés ; ils cristallisent avec la plus grande facilité ; on les obtient en décomposant le protochlorure de platine bi-ammoniacal par le sulfate ou l'azotate d'argent :



$$PtCl,(AzH^3)^2,HO + AgO,SO^3 = AgCl + PtO,(AzH^3)^2,SO^3 + HO.$$



$$PtCl,(AzH^3)^2,HO + AgO,AzO^5 = AgCl + PtO,(AzH^3)^2,AzO^5 + HO.$$

Carbonates de protoxyde de platine bi-ammoniacal. — Il existe au moins trois combinaisons de ce genre qui se forment directement par l'action de l'acide carbonique sur la base isolée ; ces combinaisons paraissent correspondre aux carbonates alcalins :

Carbonate neutre	$PtO,(AzH^3)^2,CO^2,HO$;
Sesquicarbonate.	$[PtO,(AzH^3)^2]^2,3CO^2,2HO$;
Bicarbonate.	$PtO,(AzH^3)^2,(CO^2)^2,HO$.

BI-OXYDE DE PLATINE AMMONIACAL. PtO^2,AzH^3.

(BASE DE M. GERHARDT. — PLATINAMMINE.)

Le bi-oxyde de platine ammoniacal se présente sous la forme d'une poudre cristalline pesante, d'une couleur jaunâtre, qui se compose de petits prismes rhomboïdaux très éclatants. Ce composé est presque insoluble dans l'eau bouillante. Soumis à l'action de la chaleur à l'abri de l'air, il se décompose en dégageant de l'eau et de l'ammoniaque, et laisse un résidu de platine métallique. Il résiste à l'action de la potasse bouillante. Il se dissout aisément dans les acides étendus, même dans l'acide acétique, et forme un grand nombre de sels cristallisables, neutres ou acides, colorés en jaune et peu solubles dans l'eau.

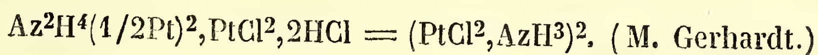
On prépare le bi-oxyde de platine ammoniacal en versant un excès d'ammoniaque dans une dissolution bouillante du sel neutre qu'il forme avec l'acide azotique. Il se forme de l'azotate d'ammoniaque, et le bi-oxyde de platine ammoniacal se précipite sous la forme de petits cristaux qu'on lave à l'eau bouillante.

Bichlorure de platine ammoniacal. $PtCl^2,AzH^3$. — Ce composé est insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante ou dans l'eau qui contient de l'acide chlorhydrique. Il se dissout complétement dans l'ammoniaque à l'aide de l'ébullition ; la liqueur laisse déposer un précipité cristallin de couleur jaune, dont nous parlerons plus loin (chlorure de M. Gros). La potasse dissout le bichlorure de platine ammoniacal à l'aide de l'ébullition, sans dégager d'ammoniaque ; la liqueur est d'un jaune d'or et laisse déposer, quand on la sature par un acide, un précipité de couleur chamois qui paraît être un composé particulier. Le bichlorure de platine ammoniacal n'est pas altéré quand on le fait bouillir avec une dissolution concentrée de bichlorure de platine ou avec de l'acide azotique ou sulfurique concentré.

On prépare le bichlorure de platine ammoniacal en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau bouillante tenant en suspension du protochlorure de platine ammoniacal (modification jaune). Ce dernier corps peut être préparé, comme nous l'avons dit ci-dessus, ou en calcinant le protochlorure bi-ammoniacal de manière à lui faire perdre toute son eau et la moitié de l'ammoniaque qu'il contient ; le résidu est lavé avec soin et traité par le chlore qui le transforme en bichlorure ammoniacal.

Le sel vert de Magnus (protochlorure de platine ammoniacal, modification verte), mis en suspension dans l'eau et traité par un courant de chlore, donne d'abord une combinaison de bichlorure de platine et de protochlorure de platine bi-ammoniacal $PtCl,(AzH^3)^2,PtCl^2$, qui se présente sous la forme d'un précipité cristallin, de couleur rouge. Si l'on

continue l'action du chlore jusqu'à ce que ce précipité ait disparu, la liqueur retient en dissolution un composé jaune cristallisable, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, dont la composition est la même que celle du bichlorure de platine ammoniacal, et qui a été considéré comme un *bichlorhydro-chloroplatinate de diplatinammine :*



$$Az^2H^4(1/2Pt)^2,PtCl^2,2HCl = (PtCl^2,AzH^3)^2.$$ (M. Gerhardt.)

Bisulfate de bi-oxyde de platine ammoniacal. $PtO^2,AzH^3,2SO^3$. — Le bi-oxyde de platine ammoniacal se dissout aisément dans l'acide sulfurique étendu. La liqueur, évaporée presque à sec, donne un résidu cristallin qu'on lave à l'alcool et qu'on dessèche. On obtient ainsi le bisulfate sous la forme d'une poudre jaune, d'une saveur acide, assez soluble dans l'eau chaude.

Azotate neutre de bi-oxyde de platine ammoniacal. $PtO^2,AzH^3,AzO^5,3HO$. — Ce sel est jaunâtre, cristallisable, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; il a une réaction acide. On le prépare en faisant bouillir pendant plusieurs heures du bichlorure de platine ammoniacal avec une dissolution étendue d'azotate d'argent; la liqueur est séparée par la filtration du précipité de chlorure d'argent et laisse déposer le sel en se refroidissant.

Azotate acide de bi-oxyde de platine ammoniacal. $PtO^2,AzH^3,(AzO^5)^2,2HO$. — Ce sel s'obtient en dissolvant le composé précédent dans l'acide azotique; il est jaunâtre, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'acide azotique à l'aide de la chaleur.

Oxalate de bi-oxyde de platine ammoniacal. $PtO^2,AzH^3,C^2O^3,2HO$. — Ce sel est un précipité jaune clair, soluble dans l'eau bouillante, qu'on obtient en versant de l'oxalate d'ammoniaque dans une dissolution d'azotate neutre de bi-oxyde de platine ammoniacal. Il détone quand on le soumet à l'action de la chaleur.

BI-OXYDE DE PLATINE BI-AMMONIACAL. $PtO^2,2AzH^3$.

Cette base n'a pu être isolée jusqu'à présent ; mais on connaît plusieurs composés bien définis qu'elle forme avec les acides.

Bichlorure de platine bi-ammoniacal (chlorure de M. Gros). $PtCl^2,2AzH^3$. — Ce composé est blanc, légèrement soluble dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer sous la forme d'octaèdres réguliers, transparents, d'une faible teinte jaunâtre. On peut le préparer par plusieurs procédés :

1° En faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de protochlorure de platine bi-ammoniacal (M. Reiset).

2° En dissolvant dans l'ammoniaque le bichlorure de platine ammoniacal et chassant l'excès d'ammoniaque par l'évaporation (M. Gerhardt).

3° En précipitant par l'acide chlorhydrique la dissolution de l'un des

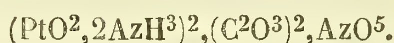
deux sels suivants : $PtO^2,(AzH^3)^2,AzO^5$ — $PtClO,(AzH^3)^2,AzO^5$, dont nous parlerons plus loin.

Chlorhydrate neutre de diplatinammine. $PtCl,Az^2H^5 = Az^2H^4(1/2Pt)^2,HCl$. — Le composé précédent peut être considéré comme un *bichlorhydrate de diplatinammine*, $Az^2H^4(1/2Pt)^2,2HCl$ (voyez plus loin). On connaît une combinaison qui ne diffère de celle-ci que par 1 équivalent d'acide chlorhydrique qu'elle contient en moins et qu'on peut regarder par conséquent comme un chlorhydrate neutre de diplatinammine. Cette combinaison se prépare en dissolvant du chloroplatinate d'ammoniaque dans de l'ammoniaque caustique et précipitant la dissolution par l'alcool ; on obtient ainsi un précipité d'un blanc jaunâtre qui se rassemble en une masse d'apparence résineuse très soluble dans l'eau, qu'on lave à l'alcool bouillant pour lui enlever le sel ammoniac qu'elle contient. (MM. Laurent et Gerhardt).

Azotate neutre de bi-oxyde de platine ammoniacal. $PtO^2,(AzH^3)^2,AzO^5$. — Ce sel se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe, peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau chaude, qu'on obtient en faisant bouillir le sel suivant avec de l'ammoniaque.

Sesqui-azotate de bi-oxyde de platine bi-ammoniacal. $(PtO^2,2AzH^3)^2,3AzO^5$. — Ce composé est incolore, cristallin, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'acide azotique. Quand on le soumet à l'action de la chaleur, il se décompose avec détonation. On le prépare en faisant bouillir avec de l'acide azotique l'azotate de protoxyde de platine bi-ammoniacal.

En versant de l'oxalate d'ammoniaque dans une dissolution du sel ainsi préparé, on obtient un sel insoluble représenté par :



$$(PtO^2,2AzH^3)^2,(C^2O^3)^2,AzO^5.$$

Ce dernier composé se dissout aisément dans l'acide azotique étendu et bouillant ; la liqueur laisse déposer un corps blanc cristallin dont la composition correspond à la formule $(PtO^2,2AzH^3),(C^2O^3,AzO^5)$ et qui contient par conséquent 1 équivalent d'acide azotique de plus que le précédent. (M. Gerhardt.)

OXYCHLORURE DE PLATINE BI-AMMONIACAL. $PtClO,2AzH^3$.

Ce composé n'a pas été isolé ; il se comporte comme une base énergique et forme avec les acides des sels bien définis. Le chlorure de cette base, $PtCl^2,2AzH^3$ (chlorure de Gros), a été décrit plus haut sous le nom de *bichlorure de platine bi-ammoniacal*.

Azotate d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal. $PtClO,(AzH^3)^2,AzO^5$ (azotate de la série de Gros). — Ce sel est incolore, cristallin, très soluble dans l'eau, surtout à l'aide de la chaleur. La présence du chlore et celle

du platine ne peuvent être constatées à l'aide des réactifs ordinaires dans la dissolution de ce sel ; ainsi l'azotate d'argent et l'acide sulfhydrique n'y produisent qu'au bout d'un temps très long un précipité extrêmement faible.

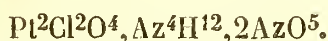
On obtient ce composé en faisant chauffer du protochlorure de platine ammoniacal (sel vert de Magnus) avec de l'acide azotique concentré ; le sel vert devient d'abord brun, puis se change en une poudre cristalline qu'on redissout dans l'eau, qui laisse ordinairement un résidu de platine métallique. La liqueur claire laisse cristalliser l'azotate bi-ammoniacal en petits prismes aplatis.

Lorsqu'au lieu de traiter le protochlorure de platine ammoniacal par une petite quantité d'acide azotique, on le fait bouillir avec un excès considérable de cet acide, il se dégage des vapeurs rutilantes, comme dans la réaction précédente, mais le sel de Gros cesse de se produire, et il est remplacé par deux nouveaux azotates dont on doit la découverte à M. Raewsky.

L'un de ces azotates cristallise avec facilité en petits prismes aiguillés et brillants, que la chaleur décompose avec déflagration en laissant dégager de l'eau et du chlorhydrate d'ammoniaque, et en donnant un résidu de platine métallique. Ce sel a pour composition : $Pt^2ClO^5,Az^4H^{12},2AzO^5$.

L'acide azotique contenu dans le sel précédent peut être remplacé par les acides oxalique, carbonique, phosphorique, chromique, etc. Les sels qui en résultent sont peu solubles et facilement cristallisables.

Le second azotate, qui se forme par la réaction d'un excès d'acide azotique bouillant sur le sel vert de Magnus, a pour formule :



$$Pt^2Cl^2O^4,Az^4H^{12},2AzO^5.$$

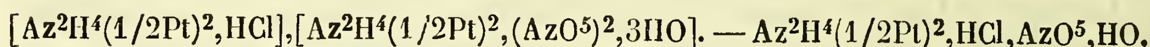
Cet azotate reste dans les eaux mères du premier sel et ne s'en dépose qu'avec difficulté.

Sulfate d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal. $PtClO,(AzH^3)^2,SO^3$. — Ce composé cristallise en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante ; on le prépare en faisant chauffer avec de l'acide sulfurique étendu le bichlorure de platine bi-ammoniacal ou l'azotate d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal. On peut aussi traiter la dissolution de ce dernier sel par une dissolution concentrée d'un sulfate soluble. Le sulfate préparé par l'une ou l'autre de ces méthodes présente la propriété remarquable de ne pas être précipité par les sels de baryte comme les sulfates ordinaires. Les acides chlorhydrique et azotique s'emparent de la base de ce sel et mettent l'acide sulfurique en liberté.

Oxalate d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal. $PtClO,(AzH^3)^2,C^2O^3$. — En traitant par l'acide oxalique ou un oxalate alcalin la dissolution

bouillante d'un des sels précédents, on obtient un précipité blanc, grenu, insoluble dans l'eau, dans lequel l'acide azotique ou l'acide sulfurique est remplacé par une quantité correspondante d'acide oxalique.

Les composés précédents (sels de M. Gros et de M. Raewsky) ont été considérés par M. Gerhardt comme des sels doubles formés par le chlorhydrate de diplatinammine $Az^2H^4(1/2Pt)^2,HCl$. Après avoir répété les analyses de M. Raewsky, M. Gerhardt s'est déterminé à représenter les deux azotates de M. Raewsky par les formules suivantes :



$[Az^2H^4(1/2Pt)^2,HCl],[Az^2H^4(1/2Pt)^2,(AzO^5)^2,3HO]$. — $Az^2H^4(1/2Pt)^2,HCl,AzO^5,HO$.

D'après cette dernière formule, on voit que le second azotate de M. Raewsky serait identique avec l'azotate de M. Gros.

Nous croyons ne pouvoir mieux terminer l'histoire des combinaisons ammoniaco-platiniques que par l'exposition des idées théoriques émises à ce sujet par M. Gerhardt.

Les bases ammoniaco-platiniques peuvent être considérées comme dérivant de l'ammoniaque dans laquelle une partie de l'hydrogène est remplacée par du platine. Ce métal jouerait ici le même rôle que les radicaux organiques (éthyle, méthyle, etc.) qui peuvent se substituer à l'hydrogène de l'ammoniaque et former ainsi des bases dont on connaît maintenant un très grand nombre.

D'après cette idée, voici les noms et les formules qu'il conviendrait de donner aux bases ammoniaco-platiniques :

I. Protoxyde de platine ammoniacal PtO,AzH^3. — Platosammine AzH^2Pt,HO.
II. Protoxyde de platine bi-ammoniacal $PtO,(AzH^3)^2,HO$. — Diplatosammine $Az^2H^5Pt,2HO$.
III. Bi-oxyde de platine ammoniacal PtO^2,AzH^3. — Platinammine $AzH(1/2Pt)^2,2HO$.
IV. Bi-oxyde de platine ammoniacal (non isolé) $PtO^2,2AzH^3$. — Diplatinammine $Az^2H^4(1/2Pt)^2,2HO$.

La première base peut être regardée comme de l'ammoniaque dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de platine.

La molécule basique Az^2H^5Pt est une double molécule d'ammoniaque Az^2H^6 dans laquelle 1 équivalent de platine s'est substitué à 1 équivalent d'hydrogène.

On voit que dans ces deux premières bases 1 équivalent d'hydrogène est toujours remplacé par 1 équivalent de platine. M. Gerhardt donne à l'équivalent du platine $Pt = 1232,08$ le nom de *platinosum;* de là les noms de *platosammine* et *diplatosammine.*

La troisième base peut être considérée comme de l'ammoniaque dans

laquelle un seul équivalent de platine $Pt = (1/2Pt)^2$ a pris la place de 2 équivalents d'hydrogène.

Enfin, la dernière molécule basique $Az^2H^4(1/2Pt)^2$ est une double molécule d'ammoniaque Az^2H^6 dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par un seul équivalent de platine.

1 équivalent de platine peut donc, dans les deux dernières bases, se substituer à 2 équivalents d'hydrogène. M. Gerhardt admet que dans de telles combinaisons on doit considérer l'équivalent ordinaire du platine comme formé de deux 1/2 équivalents dont chacun prendrait la place de 1 équivalent d'hydrogène. Il a donné le nom de *platinicum* au demi-équivalent du platine $1/2Pt = 616{,}04$; de là les noms de *platinammine* et *diplatinammine*.

M. Gerhardt s'appuie, pour donner deux équivalents à un même métal, sur ce qu'un grand nombre de corps composés fonctionnant comme radicaux (et notamment plusieurs carbures d'hydrogène) sont représentés par des équivalents qui sont des multiples les uns des autres. Tels sont le méthylène C^2H^2 et l'hydrogène bicarboné C^4H^4.

Le tableau suivant permettra de comparer les formules données précédemment avec celles que M. Gerhardt a proposées pour représenter les composés ammoniaco-platiniques analysés jusqu'ici :

I. Sels de platosammine.

Platosammine	AzH^2Pt.
Chlorhydrate de platosammine	AzH^2Pt,HCl.
Iodhydrate	AzH^2Pt,HI.
Cyanhydrate	AzH^2Pt,HCy.
Azotate	AzH^2Pt,AzO^5,HO.
Sulfate	$AzH^2Pt,SO^3,2HO$.

II. Sels de diplatosammine.

Diplatosammine	Az^2H^5Pt.
Chlorhydrate de diplatosammine	Az^2H^5Pt,HCl.
Chloroplatinite de diplatosammine	$Az^2H^5Pt,PtCl,HCl$.
Chloroplatinate de diplatosammine	$Az^2H^5Pt,PtCl^2,HCl$.
Bromhydrate	Az^2H^5Pt,HBr.
Iodhydrate	Az^2H^5Pt,HI.
Azotate	Az^2H^5Pt,AzO^5,HO.
Sulfate	Az^2H^5Pt,SO^3,HO.
Carbonate neutre	$Az^2H^5Pt,CO^2,2HO$.
Sesquicarbonate	$(Az^2H^5Pt)^2,3CO^2,4HO$.
Bicarbonate	$(Az^2H^5Pt),2CO^2,2HO$.

III. Sels de platinammine.

Platinammine	$AzH(1/2Pt)^2,2HO$.
Bichlorhydrate de platinammine	$AzH(1/2Pt)^2,2HCl$.
Azotate neutre	$AzH(1/2Pt)^2,AzO^5,5HO$.
Bi-azotate	$AzH(1/2Pt)^2,2AzO^5,2HO$.
Bisulfate	$AzH(1/2Pt)^2,2SO^3,2HO$.
Oxalate neutre	$AzH(1/2Pt)^2,C^2O^3,4HO$.

IV. Sels de diplatinammine.

Diplatinammine	$Az^2H^4(1/2Pt)^2$.
Chlorhydrate neutre de diplatinammine	$Az^2H^4(1/2Pt)^2,HCl$.
Bichlorhydrate	$Az^2H^4(1/2Pt)^2,2HCl$.

I. Sels de protoxyde de platine ammoniacal.

Protoxyde de platine ammoniacal . . .	PtO,AzH^3.
Protochlorure de platine ammoniacal (modification jaune)	$PtCl,AzH^3$.
Iodure.	PtI,AzH^3.
Cyanure.	$PtCy,AzH^3$.
Azotate de protoxyde de platine ammoniacal.	PtO,AzH^3,AzO^5.
Sulfate.	PtO,AzH^3,SO^3,HO.

II. Sels de protoxyde de platine bi-ammoniacal.

Protoxyde de platine bi-ammoniacal. .	$PtO,(AzH^3)^2,HO$.
Protochlorure de platine bi-ammoniacal.	$PtCl,2AzH^3$.
Protochlorure de platine bi-ammoniacal (sel vert de Magnus).	$PtCl,AzH^3$.
Chloroplatinate de protochlorure de platine bi-ammoniacal	$PtCl,(AzH^3)^2,PtCl^2$.
Bromure de platine bi-ammoniacal. . .	$PtBr,2AzH^3$.
Iodure.	$PtI,2AzH^3$.
Azotate de protoxyde de platine bi-ammoniacal	$PtO,(AzH^3)^2,AzO^5$.
Sulfate.	$PtO,(AzH^3)^2,SO^3$.
Carbonate neutre	$PtO,(AzH^3)^2,CO^2,HO$.
Sesquicarbonate.	$(PtO,2AzH^3)^2,3CO^2,2HO$.
Bicarbonate	$PtO,(AzH^3)^2,(CO^2)^2,HO$.

III. Sels de bi-oxyde de platine ammoniacal.

Bi-oxyde de platine ammoniacal. . . .	PtO^2,AzH^3.
Bichlorure de platine ammoniacal. . .	$PtCl^2,AzH^3$.
Azotate neutre de bi-oxyde de platine ammoniacal.	$PtO^2,AzH^3,AzO^5,3HO$.
Bi-azotate.	$PtO^2,AzH^3,2AzO^5$.
Bisulfate.	$PtO^2,AzH^3,2SO^3$.
Oxalate neutre.	$PtO^2,AzH^3,C^2O^3,2HO$.

IV. Sels de bi-oxyde et d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal.

Bi-oxyde de platine bi-ammoniacal (non isolé)	$PtO^2,2AzH^3$.
Protochlorure de platine bi-ammoniacal.	$PtCl,Az^2H^5$.
Bichlorure de platine bi-ammoniacal. .	$PtCl^2,2AzH^3$.

Bichlorhydro-bromhydrate de diplatinammine	$Az^2H^4(1/2Pt)^2$,HCl,HBr.
Bichlorhydro-sulfate	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2$,$(HCl)^2$,SO^3,2HO.
Sesquichlorhydro-phosphate	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2$,HCl,PhO^5,3HO.
Sesquichlorhydro-carbonate	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2$,HCl,$2CO^2$,3HO.
Sesquichlorhydro-oxalate	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2$,HCl,$2C^2O^3$,3HO.
Bichlorhydro-oxalate	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2$,$(HCl)^2$,$2C^2O^3$,2HO.
Bichlorhydro-chloroplatinate	$Az^2H^4(12/Pt)^2$,HCl,$PtCl^2$,3/2HO.
Azotate neutre	$Az^2H^4(1/2Pt)^2$,AzO^5,2HO.
Sesqui-azotate	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2$,$3AzO^5$,4HO.
Sesquichlorhydro-azotate	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2$,HCl,$2AzO^5$,3HO.
Bichlorhydro-azotate	$Az^2H^4(1/2Pt)^2$,HCl,AzO^5,HO.
Sesqui-azoto-oxalate	$[AzH^4(1/2Pt)^2]^2$,AzO^5,$2C^2O^3$,4HO.
Bi-azoto-oxalate	$[Az^2H^4(1/2Pt)^2]^2$,$(AzO^5,C^2O^3)^2$,3HO.

Chlorobromure (1) de platine bi-ammoniacal.	$PtClBr,2AzH^3$.
Sulfate d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal	$PtClO,(AzH^3)^2,SO^3$.
Phosphate de M. Raewsky.	$Pt^2ClO^5,(AzH^3)^4,PhO^5,HO$.
Carbonate de M. Raewsky	$Pt^2ClO^5,(AzH^3)^4,2CO^2$.
Oxalate de M. Raewsky	$Pt^2ClO^5,(AzH^3)^4,2C^2O^3$.
Oxalate neutre d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal	$PtClO,(AzH^3)^2,C^2O^3$.
Bichlorure de platine ammoniacal (modification isomérique).	$PtCl^2,AzH^3$.
Azotate neutre.	$PtO^2,(AzH^3)^2,AzO^5$.
Sesqui-azotáte.	$(PtO^2,2AzH^3)^2,3AzO^5$.
Premier azotate de M. Raewsky. . . .	$Pt^2ClO^5,4AzH^3,2AzO^5$.
Azotate d'oxychlorure de platine bi-ammoniacal (azotate de M. Gros) . . .	$PtClO,(AzH^3)^2,AzO^5$.
Deuxième azotate de M. Raewsky . . .	$Pt^2Cl^2O^4,4AzH^3,2AzO^5$.
Sels doubles préparés au moyen du sesqui-azotate de bi-oxyde de platine bi-ammoniacal (M. Gerhardt.)	

(1) Préparé en traitant par le brôme le protochlorure de platine bi-ammoniacal.

PLATINE FULMINANT.

Ce composé correspond probablement à l'argent et à l'or fulminant, sa composition n'est pas encore connue.

Il est pulvérulent, d'un brun foncé; il ne détone pas par le choc, mais à une température de 204° il fait entendre une détonation très forte. Il est insoluble dans l'eau, dans les acides azotique et chlorhydrique; il se dissout dans l'acide sulfurique.

On peut l'obtenir en décomposant le chlorure de platine ammoniacal par la potasse, ou en précipitant le sulfate de platine par l'ammoniaque et faisant digérer le précipité avec un excès d'ammoniaque.

HYDRURE DE PLATINE.

Plusieurs chimistes admettent l'existence d'une combinaison de platine et d'hydrogène qui se formerait lorsque ces deux corps se trouvent en présence à l'état naissant; on obtiendrait de l'hydrure de platine cristallisé en paillettes, en décomposant par l'eau un alliage de platine et de potassium.

AZOTURE DE PLATINE. Pt^3Az.

On obtient cette combinaison en maintenant à la température de 180° le composé PtO,Az^2H^6,HO (base de M. Reiset). L'azoture de platine se décompose subitement à 190° en dégageant de l'azote.

CARBURE DE PLATINE.

Ce composé se prépare facilement en faisant bouillir de l'acide tartrique avec du chlorure de platine; ou en calcinant à une température modérée certains sels organiques à base d'oxyde de platine.

Le carbure de platine est noir, insoluble dans l'eau, décomposable par l'eau régale, qui dissout le platine et laisse le carbone.

Le bore, le silicium, le phosphore, l'arsenic, se combinent avec le platine et forment des composés qui sont blancs, aigres, très durs et plus fusibles que le platine.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE PLATINE.

Potasse. — Pas de précipité si la dissolution est étendue.

Ammoniaque. — Précipité vert.

Carbonate de potasse. — Précipité brun, qui ne se dépose qu'au bout d'un certain temps.

Carbonate d'ammoniaque. — Pas de précipité.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium. — Pas de précipité.

Azotate de protoxyde de mercure. — Précipité noir.

Protochlorure d'étain. — Coloration brune.

Iodure de potassium. — D'abord une coloration rouge, et ensuite un précipité noir.

Acide sulfhydrique et sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE DEUTOXYDE DE PLATINE.

Ces caractères se rapportent surtout au bichlorure de platine.

Potasse. — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium; ce précipité est soluble à chaud dans un grand excès de potasse.

Soude. — Pas de précipité.

Ammoniaque.— Précipité jaune de chlorure double de platine et d'ammoniaque soluble dans une grande quantité d'eau et dans un excès d'ammoniaque, donnant du platine en éponge par la calcination.

Carbonate de potasse. — Précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité jaune de chlorure de platine ammoniacal.

Sels de potasse ou d'ammoniaque. — Précipités jaunes.

Carbonate de soude. — Pas de précipité.

Cyanoferrure de potassium. — Pas de précipité; la liqueur se colore en jaune verdâtre.

Cyanoferride de potassium. — Même réaction.

Azotate de protoxyde de mercure. — Précipité jaune rougeâtre.

Sulfate de protoxyde de fer. — Pas de précipité.

Protochlorure d'étain. — Coloration brune très intense.

Iodure de potassium. — Coloration brune, et ensuite précipité jaune.

Tannin. — Pas de précipité.

Acide sulfhydrique. — D'abord coloration, et ensuite précipité de sulfure de platine.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir soluble dans un grand excès de réactif.

Zinc. — Précipité noir de platine métallique.

Les sels de platine sont tous décomposés par la chaleur, et donnent du platine métallique.

Il suffit d'une très petite quantité d'iridium ou d'osmium pour donner au chlorure ammoniaco-platinique une teinte rougeâtre.

Dans les analyses, le platine est ordinairement précipité de ses disso-

lutions à l'état de chlorure de platine ammoniacal qui laisse du platine pur quand on le soumet à la calcination.

PROTOCHLORURE DE PLATINE. PtCl.

Pt.	1232,08	73,54
Cl.	443,20	26,46
	1675,28	100,00

Le protochlorure de platine est un corps solide, d'un brun verdâtre, insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air : cependant lorsqu'on l'expose pendant longtemps à la lumière, il noircit à sa surface. Il est insoluble dans les acides azotique et sulfurique, mais il se dissout sensiblement dans l'acide chlorhydrique en se transformant partiellement en bichlorure de platine.

Il est soluble, surtout à chaud, dans la dissolution de bichlorure de platine.

La chaleur le décompose complétement; les alcalis forment avec lui des chlorures alcalins et un précipité de protoxyde de platine hydraté.

Ce corps se combine facilement avec les chlorures de sodium, de potassium, le chlorhydrate d'ammoniaque, et forme des composés cristallisables qui sont représentés par la formule générale MCl,PtCl.

On le prépare en dissolvant du platine dans l'eau régale, en évaporant la liqueur à sec, et chauffant le résidu avec précaution dans un bain d'huile à 200°, jusqu'à ce qu'il soit devenu insoluble dans l'eau.

BICHLORURE DE PLATINE. $PtCl^2$.

Pt.	1232,08	58,15
Cl^2	886,40	41,85
	2118,48	100,00

Le bichlorure de platine est d'un rouge brun à l'état solide; ses dissolutions sont d'un jaune foncé; sa saveur est styptique, sa réaction acide; il est plus soluble à chaud qu'à froid, et donne par l'évaporation une masse brune déliquescente. Il est très soluble dans l'alcool; il forme avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate de chlorure de platine qui cristallise par le refroidissement et perd son acide par une évaporation prolongée. La chaleur le change d'abord en protochlorure et ensuite en platine métallique.

L'acide sulfurique forme dans sa dissolution un précipité jaune de bichlorure anhydre.

Le mercure le réduit, même à froid.

On le prépare en dissolvant du platine dans une eau régale formée de 2 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique, et en évaporant à sec pour chasser l'excès d'acide.

On connaît un oxychlorure de platine représenté par PtO,PtCl, qu'on produit en faisant bouillir du bichlorure de platine avec de l'acide sulfurique concentré ; il se forme du sulfate de platine et l'on obtient un résidu noir insoluble d'oxychlorure de platine.

Le bichlorure de platine forme avec l'ammoniaque une combinaison anhydre $PtCl^2,AzH^3$ qu'on obtient en évaporant une dissolution de chlorure de platine à laquelle on ajoute une petite quantité d'ammoniaque ; la dissolution doit être assez étendue pour ne pas donner immédiatement de précipité. (M. Kane.)

Le bichlorure de platine se combine avec presque tous les chlorures, et forme des composés auxquels on a donné le nom de *chloroplatinates.*

CHLORURE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE PLATINE (CHLOROPLATINATE DE POTASSIUM). $PtCl^2,KCl$.

Pt	1232,08	40,48
K	488,93	16,02
Cl^3	1329,60	43,50
	3050,61	100,00

On obtient ce composé en précipitant le chlorure de platine par le chlorure de potassium. Il est jaune, à peine soluble dans l'eau ; il se dissout dans 144 parties d'eau froide. Il est complétement insoluble dans l'alcool absolu ; il se dissout dans 12083 parties d'alcool à 97°,5 centésimaux, et dans 1053 parties d'alcool à 55° centésimaux. Il est plus soluble dans l'eau bouillante ou dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique ; il se dépose de sa dissolution en petits cristaux octaédriques. Sa dissolution est neutre aux réactifs colorés. C'est ce composé qui, en raison de son peu de solubilité dans l'eau froide, sert souvent à caractériser les sels de potasse ou les sels de platine.

Il se dépose par la chaleur et laisse un résidu de platine mêlé de chlorure de potassium qu'on peut enlever par l'eau.

Lorsqu'on ajoute à ce sel un chlorure alcalin et qu'on chauffe le mélange, on obtient un résidu de platine en cristaux brillants et réguliers. (M. Jacquelain.)

CHLORURE DOUBLE DE SODIUM ET DE PLATINE (CHLOROPLATINATE DE SODIUM). $PtCl^2,NaCl$.

Ce composé est très soluble dans l'eau et cristallise en beaux prismes jaunes.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE ET CHLORURE DE PLATINE (CHLOROPLATINATE D'AMMONIAQUE). $PtCl^2,AzH^3,HCl$.

Pt.	1232,08	44,21
AzH^3	212,50	7,62
H.	12,50	0,46
Cl^3	1329,60	47,71
	2786,68	100,00

Ce composé ressemble beaucoup au chloroplatinate de potassium; il est jaune, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; il cristallise en octaèdres par le refroidissement. Il se décompose par la chaleur, et laisse un résidu spongieux de platine métallique.

Ce corps joue un grand rôle dans la fabrication du platine; il sert à précipiter le platine de ses dissolutions, et donne par la calcination le métal pur.

Il faut 26535 parties d'alcool à 77°,5 centésimaux pour en dissoudre une seule de chloroplatinate d'ammoniaque. Il n'en faut pas plus que 665 parties quand l'alcool contient 45 pour 100 d'eau. La présence de l'acide chlorhydrique augmente un peu cette solubilité. (M. Fresenius.)

Les chloroplatinates de baryum, de strontium, de calcium, sont solubles dans l'eau et cristallisables. Ils sont représentés par les formules : $BaCl,PtCl^2,4HO$; $StCl,PtCl^2,8HO$; $CaCl,PtCl^2,8HO$.

Les chloroplatinates de magnésium, de manganèse, de fer, de nickel, de cobalt, de zinc, de cadmium, de cuivre, cristallisent en prismes hexaèdres, de couleur orangée, qui contiennent 6 équivalents d'eau.

Les autres chloroplatinates sont en général insolubles dans l'eau.

BROMURE, IODURES DE PLATINE.

Le *bibromure de platine*, $PtBr^2$, est un composé brun qu'on obtient en dissolvant le platine dans un mélange d'acide bromhydrique et d'acide azotique. Le bromure de potassium précipite la dissolution du bibromure de platine en formant un composé anhydre peu soluble, d'un rouge cochenille, $KBr,PtBr^2$. Les autres bromures se combinent aussi avec le bibromure de platine.

Le *proto-iodure de platine* PtI et le *deuto-iodure* PtI^2 sont des composés noirs, amorphes, qu'on obtient en précipitant par l'iodure de potassium les deux chlorures de platine. Ils se dissolvent tous deux dans l'acide iodhydrique. Le deuto-iodure de platine se combine avec les autres iodures et forme des composés cristallisables, bruns ou noirs, dont les dissolutions sont d'un rouge foncé et qui sont représentés par la formule : MI,PtI^2.

PROTOCYANURE DE PLATINE. PtCy.

Le protocyanure de platine n'a pas encore été obtenu à l'état de liberté; mais on connaît un grand nombre de combinaisons formées par ce composé avec d'autres cyanures et avec l'acide cyanhydrique.

ACIDE PLATINOCYANHYDRIQUE. HCy,PtCy.

Cet acide se présente sous la forme de prismes d'un noir bleuâtre qui contiennent de l'eau de cristallisation. Lorsque les cristaux se forment rapidement, ils sont d'un jaune verdâtre avec un reflet cuivré ou doré. Ils sont déliquescents et donnent avec l'eau une dissolution jaune; ils sont également solubles dans l'alcool, mais leur dissolution alcoolique est incolore. L'acide platinocyanhydrique est d'une stabilité remarquable; on peut le chauffer jusqu'à 140° sans le décomposer. Il déplace aisément l'acide carbonique des carbonates; il absorbe l'ammoniaque en formant un composé jaune.

On prépare l'acide platinocyanhydrique en décomposant par l'hydrogène sulfuré le platinocyanure de cuivre ou de mercure mis en suspension dans l'eau. La liqueur filtrée est évaporée à sec et le résidu est repris par un mélange d'alcool et d'éther qui ne dissout que l'acide platinocyanhydrique et le laisse déposer par l'évaporation.

PLATINOCYANURE DE POTASSIUM. KCy,PtCy,3HO.

Le platinocyanure de potassium cristallise en longs prismes rhomboïdaux qui paraissent jaunes à la lumière transmise et bleus à la lumière réfléchie. Ces cristaux sont efflorescents; quand on les soumet à l'action de la chaleur, ils ne perdent l'eau qu'ils contiennent qu'en se décomposant. Ils se dissolvent aisément dans l'eau chaude et sont un peu moins solubles dans l'alcool et dans l'éther.

On peut préparer le platinocyanure de potassium de plusieurs manières différentes :

1° En faisant bouillir du bichlorure ou mieux du protochlorure de platine avec une dissolution de cyanoferrure ou de cyanure de potassium; le platinocyanure de potassium cristallise par l'évaporation de la liqueur. Les eaux mères qui ne donnent plus de cristaux sont évaporées à sec avec de l'acide sulfurique concentré qui transforme en cyanure de platine intermédiaire la presque totalité du platine qu'elles contiennent; le cyanure de platine ainsi formé est une masse visqueuse, de couleur jaune, qu'on traite par une dissolution bouillante de cyanure de potassium : on obtient ainsi une liqueur qui donne de nouveaux cristaux de platinocyanure de potassium. (MM. Knop et Schnedermann.)

2° En chauffant à la température du rouge naissant un mélange de

parties égales de platine en éponge et de cyanoferrure de potassium parfaitement sec. La masse calcinée est reprise par l'eau et la dissolution ainsi obtenue laisse déposer des cristaux de platinocyanure de potassium.

Les platinocyanures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau et cristallisables; les autres sont insolubles; ils sont presque tous blancs et s'obtiennent par double décomposition. Le platinocyanure de cuivre est un précipité vert insoluble dans l'eau et dans les acides.

Le platinocyanure de mercure est un précipité blanc qui se combine directement avec l'azotate de protoxyde de mercure en formant un composé insoluble d'une belle couleur bleue. On se fonde sur cette réaction pour constater dans une dissolution la présence d'un platinocyanure; il suffit de verser quelques gouttes de la dissolution dans de l'azotate de protoxyde de mercure pour obtenir un précipité bleu.

Les platinocyanures de nickel, de cobalt, de zinc, de cuivre, d'argent, forment avec l'ammoniaque des combinaisons cristallisables; voici les formules de celles qui ont été analysées :


$$ZnCy,PtCy,AzH^3. — CuCy,PtCy,AzH^3. — AgCy,PtCy,AzH^3.$$

SESQUICYANURE DE PLATINE. Pt^2Cy^3.

Ce composé n'est pas connu à l'état de liberté; mais il forme avec le cyanure de potassium un composé bien défini qui est représenté par la formule $(KCy)^2,Pt^2Cy^3,6HO$, et qu'on obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution chaude de platinocyanure de potassium jusqu'à ce qu'elle se prenne en une masse cristalline. Il se forme ainsi de fines aiguilles qui sont des prismes à quatre pans, d'un rouge de cuivre par réflexion et verts par transmission, qu'on purifie en les redissolvant dans une petite quantité d'eau bouillante aiguisée d'acide chlorhydrique et faisant cristalliser de nouveau. Le sesquiplatinocyanure de potassium est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool; sa dissolution aqueuse est incolore. Elle produit avec les sels métalliques des précipités diversement colorés. (M. Knop.)

BICYANURE DE PLATINE. $PtCy^2$.

Le bicyanure de platine n'est connu qu'à l'état de combinaison avec le chlorure de potassium. Ce composé cristallise en tables rhomboïdales, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ces cristaux sont efflorescents; ils se décomposent par l'action d'une chaleur modérée en cyanure de platine intermédiaire et en chlorure de potassium; leur composition est représentée par $KCl,PtCy^2,2HO$. Les corps avides d'oxygène, tels que l'acide sulfureux, l'ammoniaque, le zinc, transforment ce composé en un mélange de chlorure, de platinocyanure et de sesquiplatinocyanure de potassium.

On prépare la combinaison de bicyanure de platine et de chlorure de potassium en traitant à chaud par l'eau régale le sesquiplatinocyanure de potassium ; ce composé se dissout et la liqueur laisse déposer des cristaux de $KCl,PtCy^2,2HO$.

CYANURE DE PLATINE INTERMÉDIAIRE. Pt^3Cy^4.

Ce composé est le seul des cyanures de platine qui ait été obtenu à l'état isolé ; on peut le considérer comme une combinaison de protocyanure et de sesquicyanure $Pt^3Cy^4 = PtCy,Pt^2Cy^3$, ou de protocyanure et de bicyanure $Pt^3Cy^4 = (PtCy)^2,PtCy^2$. On a regardé pendant longtemps cette combinaison comme du protocyanure de platine ; elle se présente sous la forme d'une poudre amorphe, d'un jaune verdâtre, insoluble dans l'eau, dans les acides et dans les alcalis, soluble dans les cyanures alcalins avec lesquels elle forme des platinocyanures.

Le cyanure de platine intermédiaire se prépare : 1° en calcinant légèrement le platinocyanure de mercure ; 2° en traitant par l'acide sulfurique concentré le platinocyanure de potassium préalablement desséché et reprenant le résidu par l'eau ; 3° en chauffant un mélange de bichlorure de mercure et de platinocyanure de potassium ; la masse calcinée est traitée par l'eau bouillante qui dissout le chlorure de potassium formé dans cette réaction.

SULFURES DE PLATINE.

On connaît deux sulfures de platine qui correspondent aux deux oxydes et aux deux chlorures, et qui ont pour formules : PtS et PtS^2.

Le *protosulfure de platine* est noir, insoluble dans l'eau ; il s'obtient par voie sèche, en chauffant avec 2 parties de soufre 1 partie de platine divisé, ou avec 2 parties de chlorure de platine ammoniacal. (Vauquelin.)

Il se produit par voie humide quand on fait agir de l'acide sulfhydrique ou un sulfure alcalin sur du protochlorure de platine.

Le *bisulfure de platine* s'obtient par voie humide, en traitant du chlorure de platine ou du chloroplatinate de sodium par de l'acide sulfhydrique ou par un sulfure alcalin.

On peut aussi préparer le bisulfure de platine en faisant digérer pendant plusieurs jours 1 partie de bichlorure de platine avec 4 parties d'alcool et 1 partie de sulfure de carbone. Le mélange se prend en une masse noire qu'on lave d'abord à l'alcool et qu'on fait ensuite bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau. Le sulfure de platine ainsi purifié est desséché dans le vide. (M. Bœttger.)

La même méthode peut servir à préparer le bisulfure d'iridium.

Le bisulfure de platine est noir ; chauffé en vase clos, il abandonne la

moitié de son soufre, et se transforme en protosulfure. L'action de l'air transforme rapidement en acide sulfurique une partie du soufre qu'il contient.

L'acide azotique l'attaque sous l'influence de la chaleur, et le change en sulfate de deutoxyde de platine.

Il se dissout sensiblement dans les sulfures alcalins, ainsi que dans les alcalis et les carbonates solubles, en formant des sulfosels qui sont décomposés par les acides.

SELS DE PLATINE FORMÉS PAR LA COMBINAISON DU PROTOXYDE DE PLATINE AVEC LES OXACIDES.

Le protoxyde de platine forme des sels incristallisables d'un brun verdâtre foncé avec les acides azotique, sulfureux, sulfurique, acétique.

L'oxalate de protoxyde de platine peut être obtenu sous la forme de petits cristaux très éclatants, d'un rouge de cuivre, qui produisent avec l'eau une dissolution d'un bleu foncé.

Le sulfite de protoxyde de platine forme avec le sulfite de soude une combinaison représentée par $[(NaO,SO^2)^3,(PtO,SO^2)]^2,3HO$; ce sel double est peu soluble dans l'eau froide et surtout dans une eau qui contient du chlorure de sodium, du chlorhydrate d'ammoniaque, etc. La présence du platine ne peut être constatée dans la dissolution de ce sel à l'aide des réactifs ordinaires ; il résiste à l'action de la potasse bouillante; l'acide sulfhydrique ne le décompose qu'en présence d'un acide et avec beaucoup de lenteur. On obtient ce sel double en saturant d'acide sulfureux une dissolution de bichlorure de platine et neutralisant ensuite l'acide par du carbonate de soude. En traitant ce composé par l'acide chlorhydrique on produit un autre composé $(NaO,SO^2),(PtO,SO^2),HO$, qui est une poudre jaunâtre peu soluble dans l'eau.

AZOTATE DE BI-OXYDE DE PLATINE.

L'azotate de bi-oxyde de platine est incristallisable, d'un brun foncé. On le produit en traitant le bi-oxyde de platine par l'acide azotique, ou en décomposant le sulfate de platine par l'azotate de baryte. La dissolution étendue de ce sel est d'un jaune pur.

L'azotate de bi-oxyde de platine prend encore naissance quand on attaque par l'acide azotique des alliages de platine aurifères contenant une grande quantité d'argent. Il forme des sels doubles avec les azotates de potasse et de soude.

SULFATE DE BI-OXYDE DE PLATINE.

Le sulfate de bi-oxyde de platine s'obtient en chauffant légèrement de l'acide azotique fumant avec du sulfure de platine, et en évaporant le

mélange à siccité pour chasser l'excès d'acide azotique. On peut aussi le préparer en décomposant le bichlorure de platine par l'acide sulfurique. Ce sel est noir, amorphe et très soluble. Il se combine avec les sulfates alcalins.

ALLIAGES DE PLATINE.

Le platine se combine avec un grand nombre de métaux.

On obtient un alliage de platine et de potassium en chauffant ensemble ces deux métaux ; cet alliage est décomposé par l'eau, et donne naissance à des paillettes noires que l'on considère généralement comme un hydrure de platine.

Le fer se combine avec le platine en toutes proportions, et forme des alliages qui se laissent aplatir sous le marteau, et peuvent prendre un beau poli.

Le cuivre et le platine s'unissent très facilement. Ces alliages peuvent recevoir un très beau poli, et sont employés quelquefois pour faire des miroirs de télescope.

Le plomb s'unit aisément au platine ; aussi ne doit-on jamais fondre du plomb dans un creuset de platine.

On connaît des alliages formés par le platine avec l'étain, le zinc, le bismuth, l'antimoine, l'or, etc.

Le platine spongieux s'unit au mercure, mais ce métal est sans action sur le platine forgé.

On obtient facilement un amalgame de platine en traitant un alliage de 1 partie de sodium et de 100 parties de mercure par une dissolution concentrée de chlorure de platine exempte d'acide libre. Il se forme bientôt un amalgame de platine qu'on lave et qu'on sèche à une douce chaleur ; chauffé plus fortement, cet amalgame laisse dégager la plus grande partie du mercure qu'il contient. On ne peut enlever le mercure restant, même en faisant bouillir à plusieurs reprises le résidu dans de l'acide azotique; on obtient ainsi une poudre noire qui contient 7 à 8 pour 100 de mercure et qui jouit des mêmes propriétés *catalytiques* que le noir de platine (M. Bœttger.)

L'amalgame de platine, traité par l'acide azotique, donne une dissolution qui contient de l'azotate de bi-oxyde de platine. (M. Levol.)

Le platine et l'argent se combinent aussi en toutes proportions ; lorsque l'argent se trouve dans cet alliage en quantité suffisante, il rend le platine complétement soluble dans l'acide azotique.

La présence d'une très petite quantité de platine durcit l'argent.

Quand les alliages d'argent contiennent du platine, on ne peut en déterminer le titre exact par la coupellation. Le platine produit une *surcharge* considérable dans les boutons d'essai. Cette surcharge, qui

peut être de 10 à 12 millièmes dans les alliages d'argent contenant un cinquième de platine, augmente encore avec la proportion de platine.

Ces alliages sont sujets à la liquation.

EXTRACTION DU PLATINE.

Le minerai de platine se rencontre dans les mêmes sables d'alluvion où l'on trouve de l'or, et dans certaines localités, des diamants.

Les principales mines exploitées sont celles du Choco, à la Nouvelle-Grenade, du Brésil et des monts Ourals. Certains cuivres gris des Alpes dauphinoises contiennent de faibles quantités de platine ; ce fait, découvert en 1847 par M. Gueymard, a été confirmé par les analyses d'Ebelmen.

Le minerai de platine est essentiellement formé de platine, d'iridium, d'osmium, de palladium, de rhodium, de ruthénium, de fer, de cuivre, et d'osmiure d'iridium.

Il contient en outre du fer chromé, du fer titané, de petites paillettes d'alliages d'or et d'argent, de petites hyacinthes, un peu de mercure et du sable.

Nous donnerons, d'après Berzelius, les analyses de quelques minerais de platine :

	NICHNE-TAGILSK en SIBÉRIE		GORO-BLAGODAT en SIBÉRIE.	AMÉRIQUE DU SUD.		
	non magnétique.	magnétique.				
Platine	78,94	73,58	86,50	84,30	86,16	84,34
Iridium	4,97	2,35	»	1,46	1,09	2,58
Rhodium	0,86	1,15	1,15	3,46	2,16	3,13
Osmium	»	»	»	1,03	0,97	0,19
Palladium	0,28	0,30	1,10	1,06	0,35	1,66
Fer	11,04	12,98	8,32	5,31	8,03	7,52
Cuivre	0,70	5,20	»	0,74	0,40	»
Osmiure d'iridium et matières étrangères	1,96	2,30	1,40	0,72	2,01	0,58

Lorsque le minerai de platine a été débarrassé mécaniquement de la plus grande partie des matières étrangères avec lesquelles il est mêlé, on le soumet à plusieurs reprises à l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique en excès et d'acide azotique, qui opère la dissolution du platine.

On étend cette eau régale d'une petite quantité d'eau, afin qu'elle dissolve le moins possible d'iridium qui rend le platine cassant. L'action de l'eau régale sur le minerai de platine doit être continuée jusqu'à ce que les liqueurs cessent de se colorer en jaune ; elle donne lieu à un dégagement abondant de vapeur nitreuse et d'acide osmique ; ces vapeurs sont entraînées dans une cheminée dont le tirage doit être actif, car l'acide osmique est très délétère.

Le minerai, après avoir été épuisé par l'eau régale, laisse un résidu qui contient des paillettes d'osmiure d'iridium, de l'iridium métallique en poudre noire, et quelquefois des hyacinthes, du fer chromé ou titané et du quartz. On peut y trouver aussi une très petite quantité de platine ayant échappé à l'action de l'eau régale.

La dissolution de platine, après avoir été éclaircie par le repos, est décantée et évaporée presque à siccité. On la précipite ensuite à froid par une dissolution concentrée de sel ammoniac. Elle laisse déposer du chloroplatinate d'ammoniaque.

L'eau mère retient encore un peu de platine en dissolution et des métaux étrangers. On y plonge des lames de fer : il se forme un dépôt métallique riche en platine ; ce précipité est lavé et traité par de l'eau régale faible qui dissout facilement le platine divisé.

Cette nouvelle liqueur, précipitée comme la première par le sel ammoniac, donne un dépôt de chloroplatinate d'ammoniaque qu'on peut calciner à part, ou mêler au premier précipité.

Le chloroplatinate d'ammoniaque, après avoir été lavé avec de l'eau froide pure ou légèrement alcoolisée, est séché et calciné au rouge sombre ; il laisse le platine sous forme spongieuse.

Pour convertir la mousse de platine en platine malléable, et en faire des lames, des barres, des fils, etc., on la réduit en poussière avec les mains, on la délaye dans l'eau, et on la fait passer à travers un tamis. Les parties qui restent sur le tamis sont broyées dans un mortier de bois.

On doit éviter l'emploi de corps durs qui *bruniraient* quelques parcelles de platine et les empêcheraient de prendre ensuite de la cohésion.

La *boue de platine* ainsi préparée est introduite dans un cylindre de laiton de forme légèrement conique, qui est fermé à sa partie inférieure par un bouchon d'acier ; on comprime alors lentement la poussière métallique au moyen d'un piston de bois qui est remplacé ensuite par un piston métallique : l'eau se sépare du platine, qui devient de plus en plus cohérent ; on le comprime ensuite au moyen d'une forte presse.

Quand la pression a été poussée aussi loin que possible, on ôte le bouchon, on enlève la masse de platine qui a pris beaucoup de densité. On la chauffe peu à peu jusqu'au rouge blanc dans un creuset de terre, et on la porte sur une enclume où on la frappe légèrement avec un lourd marteau. On la fait rougir de nouveau, et ensuite on la forge.

Tous les détails relatifs à la transformation de l'éponge de platine en platine malléable ont été donnés par Wollaston ; mais avant cet illustre chimiste, Knight avait reconnu la propriété curieuse que présente le platine spongieux de se forger après avoir été fortement comprimé et calciné, et il avait produit ainsi du platine malléable.

D'après M. Bréant, la limaille de platine mêlée à une petite quantité de mousse de platine, puis comprimée, chauffée au rouge et martelée, donne un culot de métal malléable ; il en résulte que l'on peut faire rentrer directement les vieux instruments de platine dans la fabrication, sans avoir besoin de les dissoudre. Pour que l'expérience réussisse, il est absolument nécessaire que la limaille soit parfaitement propre : on la soumet pendant quelques minutes à l'action de l'acide chlorhydrique bouillant et concentré, on la lave bien avec de l'eau, et il ne reste plus qu'à la mêler avec un peu de mousse de platine, pour qu'elle puisse se travailler comme cette dernière.

Avant qu'on connût le procédé actuel de fabrication du platine, un orfévre de Paris, nommé Janetti, était parvenu à retirer ce métal du minerai de platine, et à en faire des instruments pour les usages des arts et les recherches de laboratoire. Il fondait 3 parties de minerai de platine avec 6 parties d'acide arsénieux et 2 parties de potasse. Il obtenait ainsi un alliage d'arsenic et de platine dont il chassait l'arsenic par le grillage, et qu'il transformait en platine malléable en le forgeant à une température rouge avec des précautions convenables.

La dissolution provenant de l'action de l'eau régale sur le minerai de platine forme avec le sel ammoniac un précipité d'un rouge-brique qui contient, indépendamment du chloroplatinate d'ammoniaque, une petite quantité de chlorure d'iridium combinée avec du sel ammoniac (chloro-iridate d'ammoniaque). Le platine qui résulte de la calcination de ce précipité est donc mêlé d'iridium. La proportion de ce dernier métal étant en général très faible, on le laisse ordinairement dans le platine destiné au commerce. Toutefois on peut débarrasser le platine de l'iridium qu'il contient, en le traitant par une eau régale étendue de deux à trois fois son volume d'eau, qui n'attaque pas sensiblement l'iridium et qui dissout le platine. Cette nouvelle dissolution, précipitée une seconde fois par le sel ammoniac, donne du chloroplatinate d'un jaune pur, qui laisse par la calcination du platine spongieux d'une grande pureté.

OSMIUM.

ÉQUIVALENT : Os = 1242,62.

Ce métal a été découvert en 1803 par Tennant.

Il diffère par toutes ses propriétés, des métaux qui accompagnent le platine, et présente une analogie incontestable avec l'arsenic : il doit être considéré plutôt comme un métalloïde que comme un métal.

Lorsqu'il est précipité de ses dissolutions par des corps organiques, il est souvent bleuâtre ; préparé par la calcination du chlorure ammoniaco-osmique, il est d'un gris métallique et ressemble au platine. Sa densité est environ 10.

Il se laisse facilement pulvériser ; on peut cependant le réduire en lames. Il n'est ni fusible ni volatil.

L'osmium récemment précipité absorbe l'oxygène à la température ordinaire, et se transforme en acide osmique.

Sous l'influence d'une température de 100°, il brûle dans l'oxygène en se changeant en acide osmique.

L'acide azotique concentré le dissout avec dégagement de vapeurs rutilantes, et produit de l'acide osmique. L'osmium se dissout dans l'eau régale.

Il est attaqué par les alcalis et par le nitre, et transformé en osmiates alcalins.

Lorsqu'on met une certaine quantité d'osmium sur une feuille de platine, et qu'on l'expose à la flamme extérieure d'une lampe à alcool, le métal se transforme en acide osmique dont l'odeur pénétrante est caractéristique ; la flamme de l'alcool s'agrandit, et devient plus vive. Ce phénomène est dû surtout à la réduction d'une certaine quantité d'acide osmique par les carbures d'hydrogène de la flamme. On peut, au moyen de cette expérience, reconnaître des traces d'osmium. (Berzelius.)

COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC L'OXYGÈNE.

L'osmium s'unit à l'oxygène en plusieurs proportions, et forme les composés suivants :

Protoxyde . . . . OsO ;
Sesqui-oxyde . . . . Os^2O^3 ;
Bi-oxyde . . . . OsO^2 ;
Acide osmieux . . . . OsO^3 ;
Acide osmique . . . . OsO^4.

PROTOXYDE D'OSMIUM. OsO.

Os	1242,62	92,55
O.	100,00	7,45
	1342,62	100,00

Ce composé s'obtient en versant de la potasse dans une dissolution de protochlorure double d'osmium et de potassium.

Il est d'un vert très foncé, et se réduit sous l'influence de l'hydrogène et des corps combustibles ; il se dissout dans les principaux acides, et forme des sels verts.

SESQUI-OXYDE D'OSMIUM. Os^2O^3.

Cet oxyde n'est connu que par une combinaison qu'il forme avec l'ammoniaque, et que l'on obtient en maintenant pendant quelques heures à une température de 40 à 50°, un mélange d'acide osmique et d'ammoniaque ; il se dégage de l'azote, et il se dépose un corps noir qui contient l'oxyde Os^2O^3. (Berzelius.)

Cet oxyde s'unit aux acides pour former des sels jaunes et incristallisables.

BI-OXYDE D'OSMIUM. OsO^2.

Os	1242,62	86,13
O^2	200,00	13,87
	1442,62	100,00

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur un mélange d'osmium et de chlorure de potassium, on obtient une combinaison de chlorure de potassium et de bichlorure d'osmium, $OsCl^2$.

Ce chlorure double, traité à chaud par le carbonate de potasse, laisse déposer un corps noir qui est le bi-oxyde d'osmium. Cet oxyde se produit aussi dans la décomposition des osmites.

Il est facilement réduit par l'hydrogène et les corps combustibles ; il ne s'unit aux acides qu'à l'état naissant.

ACIDE OSMIEUX. OsO^3.

Os	1242,62	80,55
O^3	300,00	19,45
	1542,62	100,00

Les combinaisons de l'acide osmieux avec les bases ont été découvertes dans ces dernières années (1).

L'acide osmieux, de même que les acides azoteux, hyposulfureux, etc., n'a pu être isolé : il n'est connu qu'en combinaison avec les bases; dès qu'on cherche à l'isoler de ces combinaisons, il se décompose en acide osmique et en deutoxyde d'osmium : $2OsO^3 = OsO^4 + OsO^2$.

L'*osmite de potasse* a pour formule : $KO,OsO^3,2HO$; il se produit lorsque l'osmiate de potasse est mis en contact avec un corps avide d'oxygène.

Vient-on, en effet, à verser quelques gouttes d'alcool dans de l'osmiate de potasse, il se précipite une poudre rose cristalline qui est de l'osmite de potasse, et l'on sent une forte odeur d'aldéhyde due à l'oxydation de l'alcool.

L'osmiate de potasse, laissé pendant quelque temps en contact avec de l'azotite de potasse, se change aussi en osmite qui se dépose sous la forme de cristaux octaédriques volumineux.

On obtient encore de l'osmite de potasse en dissolvant du deutoxyde d'osmium dans de l'osmiate de potasse.

L'osmite de potasse est rose, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, inaltérable dans l'air sec; mais il se change sous l'influence de l'eau et de l'air en osmiate de potasse.

Le chlore le transforme en osmiate de potasse et en deutoxyde d'osmium.

Les acides, même les plus faibles, le décomposent en précipitant du deutoxyde d'osmium et dégageant de l'acide osmique.

L'acide sulfureux, introduit dans sa dissolution rendue préalablement alcaline, produit un précipité jaune et cristallin qui contient un sel dont l'acide est formé de soufre, d'oxygène et d'osmium.

Le chlorhydrate d'ammoniaque décompose à froid l'osmite de potasse, et forme un sel jaune à peine soluble dans l'eau, qui a pour formule : AzH^3,HCl,OsO^2AzH^2. Ce composé doit être considéré comme une combinaison de chlorhydrate d'ammoniaque et d'*osmiamide* : OsO^2AzH^2. Lorsqu'on le chauffe dans un courant d'hydrogène, il dégage de l'ammoniaque, du chlorhydrate d'ammoniaque, et laisse un résidu d'osmium métallique.

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques.*

L'*osmite de soude* ne cristallise pas aussi facilement que l'osmite de potasse ; sa dissolution est rose.

L'ammoniaque ne se combine pas avec l'acide osmieux, et réduit rapidement les osmites de potasse et de soude.

L'acide osmieux forme avec les autres bases des sels insolubles et peu stables.

La découverte des osmites permet d'obtenir avec une grande facilité tous les composés d'osmium.

Il suffit en effet d'attaquer l'osmiure d'iridium par le nitre et de distiller le produit de cette opération avec de l'acide azotique. On condense l'acide osmique dans la potasse, on transforme l'osmiate en osmite par l'alcool : ce dernier sel se précipite en entier ; il peut se conserver sans altération quand il est pur, et servir ensuite à préparer l'osmium métallique ou les sels d'osmium.

ACIDE OSMIQUE. OsO^4.

Os	1242,62	75,65
O^4	400,00	24,35
	1642,62	100,00

L'acide osmique est le composé d'osmium le plus remarquable ; on l'obtient : 1° en faisant chauffer de l'osmium dans l'air ou dans l'oxygène ; 2° en attaquant l'osmium par l'acide azotique ; 3° en décomposant un osmiate ou un osmite par les acides.

Propriétés.

L'acide osmique est solide, incolore ; il cristallise en longs prismes réguliers, brillants et flexibles. Il a une odeur de raifort très piquante, qui excite la toux, cause des douleurs aux yeux, paralyse pendant quelque temps le sens de l'odorat. L'acide osmique doit être considéré comme un corps très dangereux à manier ; il agit rapidement sur la peau qu'il recouvre de dartres.

L'acide osmique se liquéfie à 40°, et se volatilise à une température peu élevée. Il est très soluble dans l'eau ; cette dissolution s'opère cependant assez lentement. L'alcool et l'éther le dissolvent aussi avec facilité, mais le réduisent au bout de quelques heures. Sa dissolution aqueuse, abandonnée à l'air, s'affaiblit en laissant dégager de l'acide osmique.

Il est décomposé par un grand nombre de corps organiques ; il tache la peau et le linge en noir ; une dissolution de tannin le réduit complétement en le faisant passer par des teintes bleues et pourpres qui sont souvent d'une grande richesse.

Plusieurs métaux, tels que le zinc, le fer, l'étain, le cuivre, réduisent complétement la dissolution d'acide osmique et en précipitent l'osmium à l'état métallique.

L'acide osmique est un acide très faible ; il ne rougit pas la teinture de tournesol, ne décompose pas les carbonates ; il se dissout dans les alcalis et forme des sels qui prennent tous une coloration brune sous l'influence d'un excès de base et par l'action de l'oxygène : des expériences récentes semblent démontrer qu'il se produit dans ce cas un acide plus oxygéné que l'acide osmique qui vient compléter la série d'oxydation de ce corps simple et la rapprocher de celles de certains métalloïdes. (Fremy.)

Ces sels ne cristallisent pas, et sont en partie décomposés par l'ébullition en dégageant de l'acide osmique.

AZOTURE D'OSMIUM. $AzOs^5$.

Ce composé a été décrit sous le nom d'*acide osman-osmique ;* il forme avec les bases des sels jaunes cristallisables qui détonent facilement par l'action de la chaleur ou par la percussion. Le sel de potasse s'obtient en versant de l'ammoniaque dans une dissolution chaude d'osmiate de potasse contenant un excès de potasse ; l'acide osmique est réduit par l'hydrogène de l'ammoniaque et l'osmium devenu libre s'unit à l'azote.

On peut isoler l'azoture d'osmium en décomposant par l'acide chlorhydrique le composé qu'il forme avec l'oxyde d'argent : $AgO,AzOs^5$. On obtient ainsi une liqueur jaune qu'on ne peut concentrer sans qu'elle se décompose. (MM. Fritzsche et Struve.)

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'OSMIUM.

Nous donnons ici les caractères des sels que l'on obtient en dissolvant le deutoxyde d'osmium dans les acides, ou en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de chlorure de potassium et d'osmium.

Potasse. — Précipité noir, se formant au bout d'un certain temps, surtout par l'ébullition.

Ammoniaque. — Précipité brun, qui ne se produit pas immédiatement.

Carbonate de potasse. — Précipité brun, qui n'apparaît qu'au bout de quelque temps.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Précipité rouge.

Acide oxalique, *cyanoferrure de potassium*, *cyanoferride de potassium*, *sulfate de protoxyde de fer*. — Pas de précipité.

Protochlorure d'étain. — Précipité brun.

Azotate de protoxyde de mercure. — Précipité blanc jaunâtre.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun jaunâtre, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun jaunâtre, insoluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité brun et incomplet d'osmium métallique.

SELS D'OSMIUM.

Les sels d'osmium ont été à peine étudiés; il paraît cependant que le deutoxyde d'osmium peut se dissoudre dans les acides et former de véritables sels qui sont incolores.

Lorsqu'on chauffe l'osmium dans un courant de chlore, on obtient deux chlorures d'osmium.

L'un, le protochlorure, est moins volatil que le second, et se dépose à côté de l'osmium métallique; tandis que le second, le deutochlorure, est entraîné par le courant de gaz.

Le *protochlorure* $OsCl$ est d'un beau vert; il se dissout d'abord dans l'eau en la colorant en vert, et se décompose ensuite en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique, de l'acide osmique et de l'osmium métallique. Ce corps peut se combiner avec d'autres chlorures.

Le *sesquichlorure* Os^2Cl^3 n'existe pas à l'état isolé.

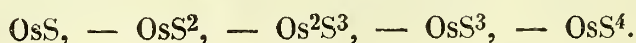
Le *deutochlorure* $OsCl^2$, qui prend naissance dans l'action du chlore en excès sur l'osmium, est d'un jaune rougeâtre, cristallin, très fusible et déliquescent.

Le *sulfate d'osmium* se prépare en traitant par l'acide azotique les sulfures d'osmium préparés par voie humide; dans cette réaction il se produit toujours une certaine quantité d'acide osmique qui se volatilise.

SULFURES D'OSMIUM.

L'osmium se combine directement avec le soufre quand on le chauffe au rouge en présence du soufre en vapeur.

On connaît cinq sulfures d'osmium qui correspondent aux oxydes et qui ont pour formules :



$$OsS, \text{ — } OsS^2, \text{ — } Os^2S^3, \text{ — } OsS^3, \text{ — } OsS^4.$$

Les quatre premiers sulfures s'obtiennent en décomposant par l'acide

par l'acide sulfhydrique les chlorures correspondants. Le quadrisulfure se prépare en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acide osmique. Ce sulfure se comporte comme un sulfacide; les autres jouent le rôle de sulfobases; ils sont légèrement solubles dans l'eau qu'ils colorent en jaune foncé, tandis que le quadrisulfure est complétement insoluble dans l'eau.

IRIDIUM.

ÉQUIVALENT : Ir = 1232,08.

Historique.

La découverte de ce métal date de 1803 ; elle a été faite simultanément par Tennant et Collet-Descotils. Ses propriétés ont été d'abord examinées par Vauquelin et Fourcroy, et récemment par Berzelius. On lui a donné le nom d'*iridium* à cause de la variété de couleurs que présentent ses dissolutions.

Propriétés.

L'iridium obtenu en calcinant le chlorure double ammoniacal ressemble au platine en éponge, et prend un éclat métallique quand on le frotte avec un corps dur. Sa densité est représentée par 15,683.

Il n'est ni ductile ni malléable; il est complétement fixe et infusible au feu de forge.

L'iridium est un corps dimorphe ; l'une des formes qu'il affecte est le cube et l'autre est le dodécaèdre hexagonal. (M. G. Rose.)

Les acides, et même l'eau régale, ne dissolvent pas sensiblement l'iridium ; cependant il est attaqué facilement par l'eau régale lorsqu'il est allié au platine.

Les alcalis et le nitre l'oxydent sous l'influence de la chaleur ; il en est de même du bisulfate de potasse. Il est attaqué par le chlore qui le transforme en protochlorure. Il s'allie avec la plupart des métaux, et paraît avoir une grande affinité pour l'osmium.

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC L'OXYGÈNE.

L'iridium se combine avec l'oxygène en quatre proportions et forme les oxydes suivants :

Protoxyde	IrO ;
Sesqui-oxyde.	Ir^2O^3 ;
Bi-oxyde.	IrO^2 ;
Tritoxyde	IrO^3 ;
Oxyde intermédiaire	»

PROTOXYDE D'IRIDIUM. IrO.

Ir.	1232,08	92,49
O.	100,00	7,51
	1332,08	100,00

Ce corps peut être obtenu à l'état hydraté et à l'état anhydre. Il est d'un gris verdâtre quand il est hydraté ; à cet état il se dissout dans les alcalis et dans les acides, qu'il colore en vert ; il est irréductible par la chaleur.

On l'obtient en précipitant le chlorure double d'iridium et de potassium par un carbonate alcalin.

SESQUI-OXYDE D'IRIDIUM. Ir^2O^3.

Ir^2.	2464,16	89,14
O^3	300,00	10,86
	2764,16	100,00

Cet oxyde est noir, décomposable par la chaleur, facilement réductible par l'hydrogène et les corps combustibles, complétement insoluble dans les acides, mais capable de se combiner avec les alcalis pour former des sels bruns qui sont peu stables et à peine connus.

Le sesqui-oxyde d'iridium se produit toutes les fois que l'on attaque l'iridium par les alcalis ou par le nitre. On l'obtient à l'état de pureté en chauffant du chlorure double d'iridium et de potassium avec du carbonate de potasse dans une atmosphère d'acide carbonique. On le lave avec de l'eau acidulée pour le débarrasser de la petite quantité d'alcali qu'il retient.

BI-OXYDE D'IRIDIUM. IrO^2.

Ir.	1232,08	86,03
O^2.	200,00	13,97
	1432,08	100,00

Lorsqu'on traite par la potasse une dissolution de sesquichlorure d'iridium, il ne se produit pas d'abord de précipité ; mais si l'on chauffe la liqueur au contact de l'air, elle prend bientôt une couleur indigo, absorbe rapidement de l'oxygène, et laisse déposer du bi-oxyde d'iridium hydraté : $IrO^2,2HO$.

Le bi-oxyde d'iridium peut encore être préparé en dissolvant l'hydrate de sesqui-oxyde d'iridium dans la potasse, et traitant la dissolution par un acide. Il se forme un précipité d'un bleu verdâtre qui devient peu à peu d'une couleur indigo en absorbant l'oxygène de l'air.

Le bi-oxyde d'iridium se produit aussi quand on soumet à une chaleur soutenue un mélange de potasse et de chlorure d'iridium. Il se dépose sous la forme d'un précipité indigo, qui retient toujours une petite quantité d'alcali, même après avoir été lavé à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante. (M. Claus.)

TRITOXYDE D'IRIDIUM. IrO^3.

Cet oxyde n'est pas connu à l'état de pureté; lorsqu'on précipite par un alcali le chlorure d'iridium qui correspond au tritoxyde, il se forme un précipité jaune verdâtre qui retient toujours une certaine quantité d'alcali.

OXYDE INTERMÉDIAIRE.

Les dissolutions d'iridium prennent souvent une teinte d'un très beau bleu que l'on attribue à la présence d'un oxyde bleu d'iridium qui paraît être un oxyde intermédiaire formé de protoxyde et de sesqui-oxyde.

On obtient cet oxyde bleu en versant de l'ammoniaque dans du perchlorure d'iridium; on évapore la dissolution à une douce chaleur; l'oxyde bleu se dépose quand l'excès d'ammoniaque est chassé.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BI-OXYDE D'IRIDIUM.

Potasse. — Un excès de potasse décolore la liqueur et ne produit qu'un faible précipité noir; le sel est ramené dans ce cas au minimum. Lorsqu'on expose la dissolution à l'air, elle prend bientôt une teinte d'un très beau bleu.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonate de potasse. — Précipité rouge brun qui se dissout ensuite peu à peu; la liqueur se colore alors en bleu au contact de l'air.

Carbonate d'ammoniaque. — Coloration bleue qui se produit sous l'influence de l'air.

Cyanoferrure de potassium. — Ce réactif décolore la liqueur.

Sulfate de protoxyde de fer. — Même réaction.

Protochlorure d'étain. — Précipité brun clair.

Acide sulfhydrique. — Ce réactif décolore d'abord la liqueur et forme ensuite un précipité brun.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun.

Zinc. — Précipité d'iridium métallique sous la forme d'une poudre noire.

Sels ammoniacaux. — Précipité brun très foncé, soluble dans l'acide sulfureux.

Le protoxyde d'iridium peut se combiner avec les acides, et former des sels verts qui n'ont pas été examinés.

Le sesqui-oxyde se dissout aussi dans les acides ; les sels de sesqui-oxyde sont d'un rouge de sang.

CHLORURES D'IRIDIUM.

On connaît quatre chlorures d'iridium qui correspondent aux quatre oxydes.

PROTOCHLORURE D'IRIDIUM. IrCl.

Ir	1232,08	73,54
Cl	443,20	26,46
	1675,28	100,00

Ce corps est d'un vert foncé, insoluble dans l'eau ; il forme avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque, des sels doubles solubles dans l'eau et cristallisables ; on l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur de l'iridium très divisé et chauffé au rouge naissant.

Le protochlorure d'iridium ne paraît pas avoir été obtenu à l'état de pureté ; le composé qu'on obtient en traitant l'iridium par le chlore doit être regardé comme un mélange de sesquichlorure et de métal. (M. Claus.)

SESQUICHLORURE D'IRIDIUM. Ir^2Cl^3.

Ir^2	2464,16	64,95
Cl^3	1329,60	35,05
	3793,76	100,00

Ce corps est noir, incristallisable, déliquescent ; il forme des chlorures doubles solubles ; ces composés se décomposent par l'ébullition en sels doubles de protoxyde qui restent dans la dissolution, et en sels doubles de bi-oxyde qui se précipitent.

On le prépare en dissolvant le sesqui-oxyde d'iridium dans l'acide chlorhydrique.

BICHLORURE D'IRIDIUM. $IrCl^2$.

Ir.	1232,08	58,15
Cl^2	886,40	41,85
	2118,48	100,00

Le bichlorure d'iridium est soluble dans l'eau, sa dissolution est d'un jaune rouge; on l'obtient en dissolvant dans l'eau régale l'iridium ou l'un de ses oxydes.

Il forme avec les autres chlorures des composés bien définis. Le chloroiridate de potassium cristallise en octaèdres qui paraissent noirs, mais dont la poussière est rouge; ce sel double est assez soluble dans l'eau pure et la colore en rouge; il a pour formule : $IrCl^2,KCl,HO$.

Le bichlorure d'iridium libre ou combiné avec les autres chlorures perd une partie de son chlore par l'action de la potasse, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfhydrique, du cyanoferrure de potassium ou de l'alcool; on obtient ainsi des sels incolores cristallisables qui présentent les caractères des sels d'iridium au minimum.

On obtient le chlorure ammoniaco-iridique, en précipitant le chlorure d'iridium par le chlorhydrate d'ammoniaque; il est d'un brun très foncé; sa poussière est rouge; il se dissout dans l'eau bouillante, et cristallise en octaèdres par le refroidissement; il a un pouvoir colorant très intense : 1 partie de ce sel suffit pour colorer d'une manière sensible 40,000 parties d'eau. Des traces de ce chlorure double donnent souvent au chlorure ammoniaco-platinique une teinte rougeâtre.

Il se dissout dans l'acide sulfureux et se transforme en une combinaison soluble et cristallisable de chlorhydrate d'ammoniaque et de protochlorure d'iridium. C'est sur cette propriété qu'est fondé le procédé de séparation de l'iridium et de l'osmium.

En faisant agir une dissolution de carbonate d'ammoniaque sur le bichlorure d'iridium, on obtient du protochlorure d'iridium ammoniacal, $IrCl,AzH^3$. Au moyen de ce composé on peut préparer les suivants :

La base IrO,AzH^3, par l'action de l'acide sulfurique;

La base $IrClO,(AzH^3)^2$, par l'action de l'acide azotique;

Le protochlorure d'iridium bi-ammoniacal, par l'action de l'ammoniaque. Cette dernière combinaison, traitée par l'acide azotique ou l'acide sulfurique, produit une nouvelle base $IrO,(AzH^3)^2$.

On voit que ces composés présentent beaucoup d'analogie avec les bases ammoniaco-platiniques et ammoniaco-palladiques.

(M. Skoblikof.)

PERCHLORURE D'IRIDIUM. $IrCl^3$.

Ce corps a une couleur brune presque noire ; il est soluble dans l'eau et déliquescent ; il forme des chlorures doubles avec les chlorures alcalins.

On l'obtient en traitant à la température de 40° un oxyde d'iridium par de l'eau régale très concentrée.

SULFURES D'IRIDIUM.

On connaît quatre sulfures d'iridium correspondant aux oxydes et aux chlorures :



$$IrS, \text{ — } Ir^2S^3, \text{ — } IrS^2, \text{ — } IrS^3.$$

Ces composés présentent beaucoup d'analogie avec les sulfures d'osmium. Ils sont légèrement solubles dans l'eau pure, à laquelle ils communiquent une teinte jaune. On les prépare en décomposant les chlorures d'iridium par l'acide sulfhydrique.

SULFATE DE BI-OXYDE D'IRIDIUM.

Ce composé est le seul sel de bi-oxyde d'iridium qui ait été étudié. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool ; sa dissolution est d'un jaune orangé ; elle donne par l'évaporation une masse sirupeuse, incristallisable. On l'obtient en dissolvant le bisulfure d'iridium dans l'acide azotique et chassant l'excès d'acide par l'évaporation.

Le sulfate neutre d'iridium calciné à une température modérée perd de l'acide sulfurique et laisse un résidu brun de sulfate basique.

TRAITEMENT DE L'OSMIURE D'IRIDIUM.

L'osmiure d'iridium qui existe dans la mine de platine n'est pas sensiblement attaqué par l'eau régale, surtout lorsqu'il est à l'état de paillettes cristallines. La forme de ces paillettes dérive d'un dodécaèdre hexagonal. (M. G. Rose.) Pour en retirer l'osmium et l'iridium, on peut suivre deux méthodes qui donnent des résultats également satisfaisants.

Première méthode.

On mélange l'osmiure d'iridium avec son poids de sel marin, et on le soumet à l'action d'un courant de chlore ; l'opération se fait dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. L'osmiure est attaqué : il se forme des chlorures doubles d'iridium et de sodium, d'osmium et de sodium ; si le chlore est humide, il se produit une certaine quantité d'acide osmique qui se volatilise, et que l'on peut condenser dans de l'ammoniaque.

Les deux sels doubles d'osmium et d'iridium sont solubles dans l'eau. Le mélange, détaché du tube et mis en ébullition avec de l'acide azotique, dégage de l'acide osmique que l'on condense dans une dissolution alcaline; il ne reste plus dans la liqueur que le chlorure double de sodium et d'iridium que l'on précipite par le sel ammoniac; le sel double ammoniaco-iridique donne par la calcination de l'iridium pur.

(M. Woehler.)

Deuxième méthode.

La méthode que nous allons décrire nous paraît d'une exécution plus facile que la précédente, et donne de l'osmium et de l'iridium parfaitement purs (1). Elle consiste à calciner dans un creuset de terre au rouge vif, pendant une heure, un mélange de 100 grammes d'osmiure d'iridium et de 300 grammes de nitre.

L'osmiure d'iridium se transforme en osmiate et en iridiate de potasse.

La masse est coulée sur une plaque métallique froide, introduite dans une cornue tubulée et distillée avec un grand excès d'acide azotique.

Tout l'acide osmique se volatilise et vient se condenser sous la forme de beaux cristaux blancs dans les récipients adaptés à la cornue.

Lorsque les vapeurs n'ont plus l'odeur d'acide osmique, on traite le résidu par l'eau régale qui dissout les oxydes d'iridium et d'osmium qui se sont déposés; cette dissolution est ensuite précipitée par le sel ammoniac qui forme un dépôt rouge brun de chlorure ammoniaco-iridique et de chlorure ammoniaco-osmique.

Pour séparer ces deux sels l'un de l'autre, on les soumet à l'action de l'acide sulfureux, qui fait passer le sel d'iridium à l'état de chlorure double ammoniaco-iridieux qui est soluble, et laisse le sel double d'osmium sous la forme d'un précipité rouge; ce sel donne de l'osmium très pur lorsqu'on le calcine dans un courant d'hydrogène.

Le chlorure ammoniaco-iridieux cristallise en beaux prismes bruns, et donne, par la calcination, de l'iridium pur qui conserve la forme du sel qui l'a produit.

On a proposé d'attaquer l'osmiure d'iridium, sans le pulvériser préalablement, par un mélange à parties égales de potasse caustique et de chlorate de potasse en fusion. (M. Fritzsche.)

(1) Fremy, *Recherches sur les acides métalliques.*

RHODIUM.

ÉQUIVALENT : Rh = 651,96.

Ce métal a été découvert en 1804 par Wollaston, qui lui a donné le nom de *rhodium* à cause de la couleur rose de ses sels.

Il est d'un gris blanc, ductile, mais beaucoup moins que le platine; il est très dur ; c'est, après l'iridium, le moins fusible de tous les métaux ; il se ramollit à peine au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Sa densité est égale à 10,64.

Le rhodium ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire; mais au rouge, il s'oxyde et se transforme en un oxyde intermédiaire.

Lorsqu'il est pur, il est inattaquable par les acides les plus forts, même par l'eau régale; mais il se dissout facilement dans l'eau régale lorsqu'il est allié à d'autres métaux.

Le nitre et la potasse le transforment en sesqui-oxyde. Le bisulfate de potasse attaque le rhodium et produit du sulfate double de rhodium et de potasse.

Préparation.

Pour obtenir le rhodium, on dissout la mine de platine dans l'eau régale, on précipite le platine par le sel ammoniac et le palladium par le cyanure de mercure; après avoir saturé la liqueur par le carbonate de soude, on y ajoute de l'acide chlorhydrique pour décomposer le cyanure de mercure qui reste en excès ; on évapore à siccité, et l'on traite le résidu par l'alcool. Tout se dissout, à l'exception du chlorure double de sodium et de rhodium qui reste sous la forme d'une poudre d'un brun rouge. Ce sel, réduit par l'hydrogène et lavé à grande eau, donne le rhodium pur.

COMBINAISONS DU RHODIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le rhodium s'unit à l'oxygène en deux proportions pour former deux oxydes qui ont pour formules : RhO — Rh^2O^3. Ces oxydes peuvent se combiner entre eux en plusieurs proportions pour former des oxydes salins.

PROTOXYDE DE RHODIUM. RhO.

Cet oxyde n'est pas connu à l'état de liberté; il paraît se former lorsqu'on calcine au contact de l'air du rhodium réduit en poudre fine; il se transforme rapidement en une combinaison de protoxyde et de sesqui-oxyde.

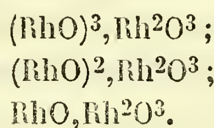
SESQUI-OXYDE DE RHODIUM. Rh^2O^3.

Rh^2	1303,92	81,30
O^3	300,00	18,70
	1603,92	100,00

Cet oxyde prend naissance quand on dissout dans l'eau régale le rhodium allié à d'autres métaux, ou que l'on attaque le rhodium en poudre par un mélange de nitre et de potasse.

Il est noir, indécomposable par la chaleur.

En chauffant le rhodium à l'air, ou en décomposant le chlorure de rhodium par les alcalis libres ou carbonatés, on forme des oxydes intermédiaires qui sont représentés par les formules suivantes :



$(RhO)^3,Rh^2O^3$;
$(RhO)^2,Rh^2O^3$;
RhO,Rh^2O^3.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SESQUI-OXYDE DE RHODIUM.

Ces sels sont ordinairement colorés en rose; ils se comportent de la manière suivante avec les réactifs.

Potasse. — Précipité jaune d'oxyde hydraté qui se dissout dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité jaune de rhodate d'ammoniaque qui ne se forme pas immédiatement.

Carbonates de potasse et d'ammoniaque. — Précipité jaune qui se produit au bout de quelque temps.

Cyanoferrure et cyanoferride de potassium, phosphate de soude, acide oxalique, sulfate de protoxyde de fer. — Pas de précipité.

Protochlorure d'étain. — Coloration rouge.

Iodure de potassium. — Précipité jaune.

Acide sulfhydrique. — Précipité brun se formant lentement.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfureux et sulfites. — Précipité d'un jaune pâle : ce caractère est celui qui permet de reconnaître avec le plus de netteté les sels de rhodium.

Zinc. — Précipité noir de rhodium métallique.

Hydrogène. — Réduit à froid les dissolutions du rhodium.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Pas de précipité.

CHLORURES DE RHODIUM.

Le *protochlorure de rhodium*, RhCl, s'obtient en dissolvant dans l'acide chlorhydrique un oxyde de rhodium intermédiaire. Le protochlorure se dépose sous la forme d'un précipité gris rouge insoluble dans l'eau, et le sesquichlorure reste en dissolution. On prépare le protochlorure de rhodium anhydre en chauffant dans un courant de chlore du protosulfure de rhodium RhS obtenu en précipitant un sel de rhodium par l'acide sulfhydrique. (M. Fellenberg.)

Le *sesquichlorure de rhodium*, Rh^2Cl^3, se prépare par la méthode précédente, ou bien encore en traitant par l'acide hydrofluosilicique le chlorure double de rhodium et de potassium.

Il est d'un brun noir, incristallisable; il résiste à l'action d'une chaleur assez forte sans se décomposer; sa dissolution est d'une belle teinte rouge.

Il se combine facilement avec les autres chlorures.

On obtient le chlorure double de potassium et de rhodium, en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de rhodium et de chlorure de potassium. Ce corps cristallise en prismes rectangulaires d'un beau rouge, terminés par des pyramides à quatre faces.

Le chlorure double de rhodium et de sodium est également cristallisable.

Le chlorhydrate d'ammoniaque se combine avec le chlorure de rhodium et forme un sel très soluble qui cristallise en paillettes satinées qui rappellent le sesquichlorure de chrôme.

Les sels de rhodium sont souvent mélangés à des sels roses dont la nature véritable n'est pas encore connue. Ces nouveaux sels ne précipitent ni par l'iodure de potassium à froid, ni par l'acide sulfureux, ni par l'ammoniaque : ils forment avec le chlorhydrate d'ammoniaque des sels doubles qui ne se présentent jamais en paillettes, mais en prismes rouges. (Fremy.)

PALLADIUM.

Équivalent : Pd = 665,47.

Ce métal a été découvert en 1803 par Wollaston. Il est d'un blanc gris et ressemble plutôt à l'argent qu'au platine. Sa densité est 11,3 lorsqu'il a été fondu, et 11,86 quand il a été laminé ou martelé. Il fond facilement au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène ; dans ce cas, il bouillonne et brûle en lançant des étincelles ; il s'agglutine à la température d'un rouge vif ; on peut alors le marteler et le souder sur lui-même. Le palladium peut fondre dans un creuset de Hesse à un violent feu de forge ; il se liquéfie au moment même où le creuset commence lui-même à fondre. Il entre facilement en fusion quand on le soumet à l'action d'une pile énergique. (M. Bréant.)

Lorsqu'on chauffe le palladium au contact de l'air, il devient bleu ; cette coloration est due à la production d'une petite quantité d'oxyde qui se réduit ensuite lorsqu'on élève la température.

Le palladium ne décompose l'eau dans aucune circonstance. Les acides azotique, sulfurique concentrés, et même l'acide chlorhydrique, le dissolvent sous l'influence de la chaleur ; il est rapidement attaqué par l'eau régale.

Le palladium est oxydé au rouge par un mélange de potasse et de nitre ; il l'est aussi par le sulfate de potasse.

Il se combine directement avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, le chlore ; c'est, de tous les métaux, celui qui a le plus d'affinité pour le cyanogène.

Il s'allie à un assez grand nombre de métaux en produisant quelquefois un dégagement subit de lumière.

Le palladium se rencontre en petite quantité dans les minerais de platine. La plus grande partie du palladium qu'on trouve dans le commerce provient du traitement des alliages naturels d'or, d'argent et de palladium (voy. *Alliages d'or*).

Le palladium natif se rencontre au Brésil sous la forme de cubes, et au Harz sous celle de paillettes hexagonales. Le palladium présente donc le même phénomène de dimorphisme que l'iridium. (M. G. Rose.)

État naturel. — Préparation.

On peut préparer le palladium en traitant par le zinc métallique la dissolution du minerai de platine dans l'eau régale. Il se forme un dépôt noir composé de palladium, de rhodium, de platine, d'iridium, d'or, de plomb et de cuivre.

Ce dépôt est traité par l'acide azotique faible qui dissout le cuivre et le plomb ; le résidu est dissous dans l'eau régale ; on neutralise la dissolution par le carbonate de soude, et l'on y ajoute du cyanure de mercure qui sépare le palladium sous la forme d'un précipité blanc de cyanure de palladium. Ce composé, soumis à la calcination, donne du palladium pur.

On peut encore séparer le palladium des autres métaux en profitant de la solubilité de son oxyde dans l'ammoniaque et précipitant ensuite la dissolution ammoniacale par de l'acide chlorhydrique et du sel ammoniac : le sel double ammoniacal soumis à la distillation donne le palladium pur.

Usages.

Le palladium est employé pour faire des échelles ou des limbes gradués sur des instruments de précision. Il présente l'avantage d'être aussi blanc que l'argent et de ne pas noircir par les émanations sulfureuses.

Le palladium a été employé quelquefois pour frapper des médailles ; uni à l'argent, il forme un alliage dont se servent les dentistes.

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le palladium se combine avec l'oxygène en deux proportions : on connaît un protoxyde qui a pour formule : PdO, et un deutoxyde qui a pour composition : PdO^2.

De plus, lorsqu'on chauffe au rouge naissant le protoxyde de palladium hydraté, on obtient un résidu noir qui est un sous-oxyde Pd^2O. (M. Kane.)

PROTOXYDE DE PALLADIUM. PdO.

Pd.	665,47	86,93
O	100,00	13,07
	765,47	100,00

Cet oxyde peut être obtenu à l'état anhydre ou à l'état hydraté.

L'oxyde anhydre est d'un gris métallique et ressemble au peroxyde de manganèse ; il se réduit par la chaleur ; il se dissout lentement dans les acides, et ne se combine pas avec les alcalis. On l'obtient en calcinant l'azotate de palladium à une température ménagée.

L'hydrate de protoxyde de palladium est d'un brun foncé ; il est soluble dans tous les acides à l'aide de l'ébullition ; il est également soluble dans les alcalis et dans l'ammoniaque ; on l'obtient en décomposant un sel de palladium par un carbonate alcalin.

BI-OXYDE DE PALLADIUM. PdO^2.

Pd	665,47	76,89
O^2.	200,00	23,11
	865,47	100,00

Cet oxyde n'est pas connu à l'état de liberté. Lorsqu'on décompose du perchlorure de palladium par un alcali libre ou carbonaté, l'oxyde qui se précipite retient toujours une certaine quantité d'alcali.

Dans cet état, il est brun, soluble dans presque tous les acides; lorsqu'on le chauffe, il se décompose, perd son eau et une partie de son oxygène, et se transforme en protoxyde, qui lui-même est réduit par une chaleur plus forte.

CARBURE DE PALLADIUM.

Le carbure de palladium se forme avec une facilité remarquable; il suffit en effet de chauffer une lame de palladium dans la flamme d'une lampe à alcool pour la voir se recouvrir d'une végétation charbonneuse, qui est du carbure de palladium.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE PALLADIUM.

Les sels de protoxyde de palladium sont d'un brun rouge; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

Potasse et soude. — Précipité jaune brun de sous-sel, soluble dans un excès de réactif à l'aide de la chaleur.

Ammoniaque. — Précipité couleur de chair; ce précipité est un chlorure ammoniaco-palladique.

Carbonate de potasse. — Précipité brun.

Phosphate de soude. — Précipité brun.

Cyanoferrure de potassium. — D'abord il ne se forme pas de précipité, et au bout de quelque temps la liqueur se prend en gelée.

Cyanoferride de potassium. — Même réaction.

Cyanure de mercure. — Précipité blanc de cyanure de palladium.

Sulfate de protoxyde de fer. — Pas de précipité quand les liqueurs sont suffisamment étendues.

Protochlorure d'étain. — Précipité noir, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique en lui donnant une couleur verte intense.

Iodure de potassium. — Précipité noir.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif.

Zinc. — Précipité de palladium métallique sous la forme d'une poudre noire.

PROTOCHLORURE DE PALLADIUM. PdCl.

Pd.	665,47	60,02
Cl.	443,20	39,98
	1108,67	100,00

On obtient ce corps en dissolvant à chaud le palladium dans l'eau régale ; sa dissolution est rouge ; il cristallise facilement ; il se décompose par la chaleur en oxychlorure, et donne ensuite du palladium métallique. Il se combine avec la plupart des autres chlorures.

Le protochlorure de palladium se combine avec le protoxyde de palladium et produit ainsi un oxychlorure : $PdCl,3PdO$. Il forme avec l'ammoniaque deux composés : $PdCl,AzH^3$ et $PdCl,2AzH^3,HO$. Le premier est un précipité amorphe, d'un rouge de chair, qu'on obtient en traitant par l'ammoniaque une dissolution de chlorure de palladium. Le second se dépose en cristaux incolores quand on évapore une dissolution du composé précédent dans l'ammoniaque caustique. Ces cristaux, soumis à l'action de la chaleur ou traités par un acide, se transforment en une poudre jaune qui présente la même composition que le précipité couleur de chair $PdCl,AzH^3$. La modification jaune peut s'obtenir aussi en faisant agir la chaleur sur ce dernier précipité, et même en le traitant par l'eau bouillante, qui le dissout, tandis que l'eau froide est sans action sur lui ; la liqueur laisse déposer par le refroidissement la modification jaune.

En faisant digérer avec de l'eau et de l'oxyde d'argent le chlorure jaune de palladium et d'ammoniaque, on obtient le *protoxyde de palladium ammoniacal :*



$$PdCl,AzH^3 + AgO = AgCl + PdO,AzH^3.$$

Ce composé est une base énergique à laquelle on a donné le nom de *palladammine ;* elle est tout à fait analogue au protoxyde de platine ammoniacal. Elle est soluble dans l'eau, à laquelle elle communique une saveur fortement alcaline ; on l'obtient sous la forme d'une masse jaune cristalline en évaporant sa dissolution dans le vide.

Le protoxyde de palladium ammoniacal absorbe avec rapidité l'acide carbonique de l'air, surtout lorsqu'il est humide. Il forme avec les acides des sels bien définis ; sa dissolution précipite les sels de cuivre et d'argent sans que les oxydes précipités se redissolvent dans un excès de réactif, comme cela a lieu pour l'ammoniaque.

Une dissolution de protoxyde de palladium ammoniacal et une dissolution de chlorhydrate se décomposent mutuellement en dégageant de l'ammoniaque ; la réaction devient beaucoup plus vive par l'action de la chaleur et la liqueur retient en dissolution du protochlorure de palladium bi-ammoniacal, $PdCl,2AzH^3$, qu'on peut considérer comme le chlorure d'une nouvelle base, $PdO,2AzH^3$ (protoxyde de palladium bi-ammoniacal, dipalladammine). Cette base est analogue au protoxyde de platine bi-ammoniacal ; elle n'a pas été obtenue à l'état isolé, mais on connaît plusieurs sels bien définis qu'elle forme avec les acides. (M. H. Muller.)

Le chlorure de palladium et de potassium, KCl,PdCl, cristallise en prismes quadrilatères d'un jaune sale.

Le chlorure de palladium et de sodium, NaCl,PdCl, est déliquescent.

Le chlorure de palladium et d'ammoniaque, $AzH^3,HCl,PdCl$, cristallise en longs prismes rectangulaires d'un vert-olive.

BICHLORURE DE PALLADIUM. $PdCl^2$.

Pd.	665,47	42,88
Cl^2.	886,40	57,12
	1551,87	100,00

Ce corps se prépare en chauffant à une douce chaleur le chlorure précédent avec un excès d'eau régale. Il est d'un brun presque noir ; il est peu stable, se décompose dans l'eau, dégage du chlore, et se transforme en protochlorure.

Il se combine directement avec le chlorure de potassium, et forme ainsi un composé rouge à peine soluble dans l'eau. Il produit un composé analogue avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

CYANURE DE PALLADIUM. PdCy.

Pd.	665,47	67,18
Cy	325,00	32,82
	990,47	100,00

Le cyanogène a une telle affinité pour le palladium, que le cyanure de mercure précipite le palladium de toutes ses dissolutions, et le sépare des métaux avec lesquels il est mélangé.

Le cyanure de palladium est blanc, se décompose par la calcination et laisse un résidu de palladium métallique. Il se combine avec le cyanure

de potassium et forme un cyanure double, soluble et cristallin; il s'unit également au cyanhydrate d'ammoniaque. La présence d'un excès d'acide dans la liqueur empêche la précipitation d'un sel de palladium par le cyanure de mercure.

Le *sulfate de protoxyde de palladium* est un sel brun déliquescent qui se décompose en présence d'un grand excès d'eau en formant un sel basique. Il se combine avec l'ammoniaque, et donne ainsi des cristaux incolores, d'un éclat nacré, représentés par $PdO,SO^3,2AzH^3,HO$.

L'*azotate de palladium* cristallise en prismes rhomboïdaux d'un jaune brun ; il forme avec l'ammoniaque deux combinaisons : $PdO,AzO^5,2AzH^3$; PdO,AzO^5,AzH^3. La première est incolore, et la seconde est jaune.

Le *carbonate de palladium* $(PdO,HO)^{10},CO^2$ est un précipité jaune que l'on obtient en versant du carbonate de soude dans du chlorure de palladium. Il forme avec l'ammoniaque une combinaison soluble comme les sels précédents.

RUTHÉNIUM.

ÉQUIVALENT : Ru = 651,96.

Ce métal, entrevu par M. Osann en 1828, a été découvert récemment par M. Claus dans les minerais de platine, et principalement dans l'osmiure d'iridium qui en contient quelquefois 5 à 6 pour 100.

Le ruthénium présente beaucoup d'analogie avec l'iridium; il est, comme lui, cassant, réfractaire et à peine attaquable par l'eau régale. Sa densité est égale à 8,6.

Il absorbe l'oxygène au rouge, et produit ainsi un oxyde irréductible par la chaleur.

Il forme trois oxydes, dont les formules sont RuO, Ru^2O^3, RuO^2, et un acide RuO^3.

Préparation.

Pour obtenir le ruthénium, on pulvérise l'osmiure d'iridium, et après l'avoir mêlé avec environ la moitié de son poids de sel marin, on le soumet à l'action d'un courant de chlore humide dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. La masse refroidie est épuisée par l'eau. On obtient une dissolution d'un rouge brun, dans laquelle on verse quelques gouttes d'ammoniaque, et que l'on chauffe légèrement. Il se forme un précipité brun rouge de sesqui-oxyde de ruthénium qui retient de l'oxyde d'osmium.

Ce précipité est lavé et mis en ébullition dans une cornue de verre avec de l'acide azotique qui transforme l'oxyde d'osmium en acide osmique, qui est volatil. Le résidu qui reste dans la cornue est calciné pendant une heure dans un creuset d'argent avec un mélange de potasse caustique et de nitre, et repris par de l'eau distillée froide, privée d'air par l'ébullition. Après plusieurs heures de repos dans un flacon fermé, on sépare la liqueur d'un jaune orangé qui surnage le précipité, et on la neutralise par l'acide azotique : il se précipite aussitôt du sesqui-oxyde de ruthénium sous la forme d'une poudre noire veloutée, qu'on lave et qu'on réduit facilement à l'état métallique par l'hydrogène.

OXYDES DE RUTHÉNIUM.

Le *protoxyde de ruthénium* RuO s'obtient en chauffant le protochlorure de ruthénium avec du carbonate de soude dans un courant d'acide carbonique, et en lavant le résidu avec de l'eau.

Le protoxyde de ruthénium est d'un gris foncé; il possède un éclat métallique; il est insoluble dans les acides; il est réduit par l'hydrogène à la température ordinaire.

Le *sesqui-oxyde de ruthénium* $Ru^2O^3,3HO$ est brun-noirâtre, insoluble dans l'eau et dans les alcalis, soluble dans les acides qu'il colore en jaune.

Le *bi-oxyde de ruthénium* RuO^2 est d'un bleu verdâtre; son aspect est métallique. On le prépare en faisant bouillir avec de l'acide azotique le sulfure de ruthénium qui provient de l'action de l'acide sulfhydrique sur le sesquichlorure de ruthénium. On obtient ainsi une dissolution jaune de sulfate de bi-oxyde de ruthénium qu'on décompose par un alcali. L'oxyde hydraté qui se précipite est ensuite lavé et calciné.

L'*acide ruthénique* RuO^3 se forme par la calcination de l'azotate de potasse avec l'un des oxydes précédents. La dissolution de ruthéniate de potasse est colorée en jaune. Lorsqu'on la traite par les acides, l'acide ruthénique qui devient libre se décompose très facilement en hydrate de bi-oxyde de ruthénium et en oxygène.

CHLORURES DE RUTHÉNIUM.

Le *protochlorure de ruthénium* RuCl est noir, cristallin, insoluble dans l'eau et dans les acides; les alcalis le décomposent incomplétement.

On l'obtient en chauffant au rouge le ruthénium dans un courant de chlore.

Le *sesquichlorure* Ru^2Cl^3 se forme lorsqu'on dissout l'hydrate $Ru^2O^3,3HO$ dans l'acide chlorhydrique. La dissolution, évaporée à sec et calcinée, laisse un résidu de sesquichlorure anhydre, d'un vert bleuâtre; ce chlorure est déliquescent et soluble dans l'alcool. La dissolution aqueuse de sesquichlorure de ruthénium se décompose peu à peu en acide chlorhydrique et en hydrate de sesqui-oxyde de ruthénium. Le sesquichlorure de ruthénium s'unit directement à 2 équivalents de chlorure de potassium ou de chlorhydrate d'ammoniaque, et produit des précipités cristallins d'un brun foncé, à peine solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Le *bichlorure de ruthénium* ne paraît pas exister à l'état de liberté, mais il forme un sel double avec le chlorure de potassium.

L'acide sulfhydrique donne, dans les dissolutions de sesquichlorure de ruthénium, un précipité de sesquisulfure qui est brun, et la liqueur prend une belle couleur bleue.

Les alcalis produisent dans les mêmes dissolutions un précipité brun noirâtre insoluble dans un excès de potasse.

Le formiate et l'oxalate de soude ne réduisent pas les sels de sesqui-oxyde de ruthénium, mais décolorent leurs dissolutions.

TRAITEMENT

DU RÉSIDU DE LA MINE DE PLATINE.

Nous extrayons d'un travail inédit sur les métaux qui accompagnent le platine dans sa mine quelques détails qui sont de nature à compléter l'histoire de ces corps et surtout à rendre leur préparation plus facile. (Fremy.)

Lorsque la mine de platine a été épuisée par l'eau régale, elle laisse un résidu connu généralement sous le nom d'*osmiure d'iridium*. Ce résidu est formé de deux substances différentes : l'une se présente en paillettes, et l'autre en grains.

Le résidu en paillettes est essentiellement formé d'osmium, d'iridium et de ruthénium ; tandis que le résidu en grains ne contient que des traces d'osmium et de ruthénium, et se trouve au contraire très riche en iridium et en rhodium.

Le grillage du résidu de la mine de platine offre un grand intérêt, et permet d'obtenir immédiatement à l'état de pureté de l'oxyde de ruthénium cristallisé et de grandes quantités d'acide osmique. Ce grillage doit être opéré dans l'appareil suivant. On introduit 200 grammes environ de résidu de la mine de platine, formé de paillettes et de grains, dans un tube de porcelaine que l'on place sur un fourneau long pouvant chauffer le tube au rouge vif. L'extrémité du tube qui doit laisser entrer l'air atmosphérique communique avec deux flacons : l'un contient une dissolution de potasse, et l'autre de l'acide sulfurique concentré. Le dernier de ces flacons porte un tube servant d'entrée à l'air atmosphérique, qui perd son acide carbonique et se débarrasse des corps organiques qu'il tient en suspension en traversant la dissolution de potasse et l'acide sulfurique : l'air ainsi purifié vient agir sur le résidu de la mine de platine, forme de l'acide osmique et de l'oxyde de ruthénium ; ce dernier oxyde cristallise et se dépose dans les parties froides du tube de grillage, tandis que l'acide osmique est entraîné dans les flacons condensateurs dont nous allons parler.

L'autre extrémité du tube de grillage se trouve en communication au moyen de bouchons, d'abord avec une série de tubes vides dans lesquels se déposent les cristaux d'acide osmique, et ensuite avec deux flacons contenant des dissolutions de potasse qui retiennent les vapeurs d'acide osmique qui ne se sont pas condensées dans les tubes de verre ; enfin, l'appareil se termine par un aspirateur ordinaire à écoulement d'eau qui permet de régulariser l'entrée de l'air dans le tube.

Ainsi, l'appareil commence par des flacons destinés à purifier l'air ; il présente dans son milieu un tube de grillage ; vient ensuite une série d'appareils condensateurs ; l'appareil se termine par un aspirateur.

Le résidu de la mine de platine peut perdre dans cette opération 45 pour 100 de son poids, et donner par conséquent des quantités considérables d'acide osmique.

Les cristaux d'acide osmique sont quelquefois colorés en jaune lorsque l'air n'a pas été convenablement purifié ; ils sont toujours d'une blancheur parfaite lorsqu'on remplace dans cette opération l'air atmosphérique par un courant d'oxygène.

L'oxyde de ruthénium qui s'est formé dans l'opération précédente se présente en cristaux violacés dont la forme se rapproche beaucoup de celle des cristaux d'oxyde de fer naturel.

Le résidu de la mine de platine, une fois grillé, peut être employé pour préparer l'iridium et le rhodium. Dans ce but, on le calcine dans un creuset de terre avec quatre fois son poids de nitre ; cette calcination ne doit pas être poussée trop rapidement. Le résidu est repris par l'eau bouillante et filtrée ; il se forme un précipité abondant qui reste sur le filtre, et il passe à la filtration une liqueur alcaline qui par l'évaporation abandonne des cristaux octaédriques d'osmite de potasse : la formation de ce sel se comprend facilement, car l'osmium n'est jamais enlevé complétement par le grillage que nous avons décrit en premier lieu.

Le précipité qui reste sur le filtre, et qui retient encore une quantité considérable de potasse, est soumis à l'action de l'eau régale qui transforme l'iridium en chlorure double de potassium et d'iridium presque insoluble dans l'eau froide ; l'action de l'eau régale est prolongée pendant plusieurs heures. La masse est ensuite traitée par l'eau bouillante, qui dissout le chlorure double de potassium et d'iridium ; ce lavage à l'eau bouillante est continué jusqu'à ce que les eaux ne présentent plus sensiblement de coloration brune. Ces liqueurs sont soumises à l'évaporation et donnent des cristaux octaédriques de chlorure double de potassium et d'iridium.

Le rhodium est resté sur le filtre : le précipité est soumis à la dessiccation, mélangé avec son poids de chlorure de sodium, et traité pendant trois ou quatre heures par du chlore sec sous l'influence d'une température qui ne doit pas dépasser le rouge sombre. Il se forme dans ce cas un chlorure double de rhodium et de sodium ; on reprend la masse par l'eau, qui prend une belle couleur rose et qui abandonne par l'évaporation de beaux cristaux octaédriques de chlorure double de sodium et de rhodium qui, par leur couleur, leur volume et la régularité de leur forme, ressemblent entièrement à l'alun de chrome.

Tel est le procédé que nous proposons avec confiance pour extraire tous les métaux qui existent dans le résidu de la mine de platine : il donne, comme on le voit, l'osmium à l'état d'acide osmique et d'osmiate de potasse ; le ruthénium à l'état d'oxyde de ruthénium cristallisé ; l'iridium sous la forme de chlorure double de potassium et d'iridium, et en-

fin le rhodium à l'état de chlorure double de sodium et de rhodium. La cristallisation facile de ces différents composés simplifie beaucoup le traitement dont nous venons d'exposer le principe.

Les fabricants de platine obtiennent encore un résidu qui se produit dans les circonstances suivantes :

L'eau régale, en agissant sur la mine de platine, attaque une certaine quantité de rhodium qui se dissout dans la liqueur acide à cause de la présence du platine. Cette dissolution est évaporée presque à sec, puis reprise par l'eau et précipitée par le sel ammoniac; dans ce cas, le rhodium ne se précipite pas par le sel ammoniac, mais retient une certaine quantité de platine que les fabricants retirent en introduisant dans la liqueur, qui n'est plus précipitée par le sel ammoniac, une lame de fer, qui détermine la précipitation du platine et du rhodium. Ils reprennent ce dépôt par une eau régale faible qui dissout le platine et laisse le rhodium. Le nouveau résidu dont nous parlons ici est, comme on le voit, du rhodium presque pur; aussi, en le mélangeant avec du chlorure de sodium et en le soumettant à l'action du chlore sec, on obtient une masse qui, reprise par l'eau et soumise à l'évaporation, abandonne de beaux cristaux octaédriques de chlorure double de sodium et de rhodium.

PHOTOGRAPHIE

ET

GRAVURE HÉLIOGRAPHIQUE.

Historique.

Au commencement de ce siècle, plusieurs physiciens, parmi lesquels on cite Charles, Wedgwood et Davy, avaient cherché à tirer parti de l'action de la lumière sur les sels d'argent pour reproduire les contours et les ombres des peintures sur verre, et engendrer des silhouettes sur du papier placé derrière des vitraux exposés aux rayons du soleil.

Wedgwood avait essayé aussi de fixer les images formées au foyer de la chambre obscure ; mais la couche sensible qu'il employait n'était pas assez impressionnable, et l'image, très imparfaite, noircissait à la lumière sur tous les points de sa surface.

Niepce, en 1827, fit connaître une méthode photographique permettant d'obtenir la reproduction des images sur des lames métalliques placées au foyer d'une chambre noire.

PHOTOGRAPHIE SUR PLAQUES.

Procédé de Niepce. — Le procédé de Niepce est fondé sur la facilité avec laquelle le bitume de Judée s'altère quand on l'expose à la lumière.

On fait dissoudre du bitume de Judée dans de l'huile de lavande et l'on applique par tamponnement ce vernis sur une lame de plaqué d'argent. Cette lame est ensuite placée dans une chambre obscure et reçoit l'image formée au foyer de la lentille de l'instrument. Dix heures environ suffisent pour que la lumière ait agi convenablement sur la couche de bitume. On plonge alors la plaque métallique dans de l'huile de lavande : les parties du bitume qui ont reçu l'impression de la lumière restent intactes, tandis que les autres se dissolvent.

Il se produit ainsi un dessin dans lequel les *clairs* sont représentés par les couches de bitume altérées, et les ombres par les parties du métal mises à nu.

Afin de donner du ton à ce dessin, on noircit les parties métalliques mises à nu en exposant la plaque à l'influence des vapeurs d'iode ou à l'action de l'hydrogène sulfuré.

Ainsi les premières épreuves photographiques sur plaques sont dues à Niepce.

Au mois de janvier 1839, Arago communiqua à l'Académie des sciences les résultats remarquables auxquels était arrivé M. Daguerre en substituant au vernis de Niepce une couche d'iodure d'argent.

Procédé de Daguerre (*daguerréotype*). — Lorsqu'on expose une lame d'argent ou de plaqué d'argent, décapée et bien polie, à l'influence des vapeurs d'iode, il se forme à la surface de cette lame une couche très mince d'iodure d'argent.

Si l'on place ensuite, pendant vingt minutes environ, cette lame au foyer d'une chambre noire, où se forme l'image que l'on veut reproduire, l'iodure d'argent se modifie plus ou moins profondément, suivant l'intensité des rayons lumineux.

Dans les parties frappées par la lumière la plus vive, l'iodure d'argent est décomposé et ramené à l'état de sous-iodure ou même d'argent métallique ; dans les ombres les plus noires, l'iodure d'argent n'est pas attaqué ou ne l'est que faiblement ; dans les demi-teintes, la décomposition est en rapport avec l'intensité de la lumière.

Ce sont ces altérations inégales de la couche d'iodure d'argent qui donnent lieu à la reproduction de l'image sur la plaque. Seulement, comme les parties de l'iodure d'argent qui sont frappées par la lumière la plus vive sont justement celles qui noircissent le plus, l'empreinte qu'on obtient représente précisément l'inverse de l'image à reproduire. De plus, cette empreinte est à peine visible à cause du peu d'épaisseur de la couche impressionnable ; pour la faire paraître, on expose la plaque à l'influence de la vapeur de mercure, qui vient se condenser en globules sur les parties altérées par la lumière et forment un amalgame d'argent d'un blanc mat, qui, se détachant sur le fond bruni argenté de la plaque, forme les blancs du dessin.

Cette exposition à la vapeur de mercure a donc le double avantage de faire paraître l'image et de la rétablir dans son véritable sens.

Cette image, une fois produite, ne tarderait pas à disparaître, si l'on n'enlevait pas la couche d'iodure d'argent dont la plaque est encore imprégnée, et qui noircirait à la lumière.

Cette opération s'exécute simplement en plongeant la plaque dans une dissolution étendue d'hyposulfite de soude qui dissout l'iodure d'argent non altéré.

Perfectionnements successifs apportés au procédé de Daguerre. — Presque toutes les modifications apportées au *daguerréotype* ont eu pour but de diminuer la durée de l'exposition dans la chambre obscure.

Les premières ont porté sur la construction même de la chambre obscure : on est parvenu, en remplaçant la lentille par un objectif achromatique double, à faire arriver sur la plaque une image très vivement éclairée ; grâce à cette disposition, la durée de l'exposition a été réduite à deux ou trois minutes. (M. Chevalier.)

On est arrivé aussi à augmenter la sensibilité de la couche impressionnable, ce qui permet d'obtenir les images dans un temps encore plus court.

Substances accélératrices. — On donne le nom de *substances accélératrices* à certains composés qui ont la propriété de modifier la couche d'iodure d'argent, de manière à augmenter sa sensibilité à la lumière.

Les substances accélératrices consistent généralement en des dissolutions de brôme ou de chlore libres ou combinés avec l'iode; on s'est servi également de bromoforme et de chlorure de soufre. Ces différents composés, connus dans l'industrie sous les noms de *liquide de Thierry*, *liqueur de Reiset*, *liqueur hongroise*, sont employés de la manière suivante. La plaque étant une fois couverte de la couche d'iodure d'argent, on la place pendant quelques instants au-dessus de la liqueur qui contient la substance accélératrice ; les dissolutions émettent des vapeurs qui vont se condenser sur la plaque en donnant sans doute naissance à de petites quantités de chlorure ou de bromure d'argent.

L'augmentation de sensibilité qu'on peut ainsi obtenir est considérable. Les plaques soumises, par exemple, pendant un temps convenable, à la vapeur d'une dissolution de brôme dans l'eau, acquièrent une sensibilité telle, que la durée de l'exposition dans la chambre obscure est réduite à un soixantième de ce qu'elle était avec la couche d'iodure d'argent simple. (M. Fizeau.)

Le chlore employé de la même manière réduit ce temps à un quinzième. Les autres préparations ne paraissent agir que par le brôme ou le chlore qui entre dans leur composition.

En employant l'action de certains verres colorés en rouge ou en jaune, on continue l'action produite pendant un temps très court lors de l'exposition à la chambre obscure, et l'on atteint le même but qu'en faisant usage des substances accélératrices. Dans certains cas l'image apparaît même immédiatement, sans avoir besoin de présenter la plaque à la vapeur de mercure. (M. Edmond Becquerel.)

La découverte des substances accélératrices a permis d'appliquer le daguerréotype à l'exécution des portraits qui s'obtiennent aujourd'hui avec une si grande précision.

Fixation des images. — La fixation des images est une opération destinée à donner plus de solidité et d'éclat au dessin ; on obtient ce résultat en traitant la plaque à chaud par une dissolution d'hyposulfite double de soude et d'or. (M. Fizeau.)

En parlant des sels d'or, nous avons donné la composition de la liqueur dont on se sert pour fixer les images daguerriennes. On l'emploie à chaud ; elle laisse déposer de l'or sur toute la surface de l'image qu'on a préalablement lavée. L'argent qui forme le fond du tableau est comme bruni par le vernis d'or qui le recouvre, tandis que les globules de mer-

cure qui forment les *clairs* s'amalgament avec l'or et augmentent de volume, de solidité et d'éclat.

Les *blancs* du dessin deviennent aussi plus brillants, et les *noirs*, plus obscurs.

En résumé les opérations qu'on exécute aujourd'hui pour obtenir les épreuves photographiques sur plaques sont au nombre de six :

1° Exposition de la plaque aux vapeurs d'iode;

2° Exposition de la plaque aux vapeurs de la substance accélératrice;

3° Exposition de la plaque dans la chambre obscure pour obtenir l'impression chimique;

4° Exposition aux vapeurs mercurielles pour faire paraître l'image;

5° Lavage de l'épreuve dans une dissolution d'hyposulfite de soude;

6° Fixation de l'image au moyen de l'hyposulfite de soude et d'or.

Pratique de l'opération.

Apprêts de la plaque. — Avant toute autre opération, il faut abattre les arêtes vives de la plaque, ce qui s'exécute de la manière suivante :

La plaque est fixée sur une planchette dont l'une des extrémités est garnie d'une règle de fer taillée en biseau; on passe alors avec force un morceau de fer rond sur chacun de ses côtés ; on recourbe ensuite légèrement les quatre angles de la plaque, de façon à pouvoir les faire entrer sous les boutons de la planchette qui sert de support.

On peut ensuite procéder au nettoyage de la plaque.

Nettoyage de la plaque. — Ce nettoyage se fait avec du tripoli réduit en poudre assez fine pour ne pas rayer la plaque. On place ordinairement cette poudre dans un flacon dont l'ouverture est fermée par un morceau de gaze, ce qui permet de la répandre plus uniformément sur la surface métallique.

La plaque étant fixée horizontalement sur la planchette, on en saupoudre la surface avec du tripoli, puis on la frotte en tous sens avec un tampon de coton imbibé d'alcool à 33°. Au bout d'un certain temps, on nettoie la plaque avec du coton sec et l'on examine l'état dans lequel elle se trouve. Une plaque bien nettoyée se ternit d'une manière uniforme par l'action de l'haleine, et le blanc mat qui se produit ainsi disparaît régulièrement sans former ni laisser de taches.

Dans le cas où la plaque ne remplit pas ces conditions, il faut recommencer le nettoyage.

Polissage de la plaque. — Cette opération s'exécute à l'aide d'un polissoir de peau de daim sur lequel on a jeté du rouge à polir de première qualité.

Le polissoir doit être long et muni d'une poignée, pour plus de commodité. Cet instrument exige du soin.

Quand on s'en sert habituellement, il faut le saupoudrer de rouge chaque jour, et le renfermer dans une boîte spéciale, dès qu'on en a fait usage.

Il suffit, pour polir la plaque, de la frotter quelque temps avec le polissoir, et de terminer cette opération en donnant quelques coups perpendiculairement au sens de l'épreuve.

Si la plaque ne doit pas être employée immédiatement, il faut l'enfermer dans une boîte à rainures disposée pour cet usage.

Formation de la couche sensible. — Cette préparation nécessite deux boîtes à cuvette, ou une boîte jumelle. Dans l'une on met de l'iode, et l'on recouvre ce corps avec une feuille de papier buvard, pour régulariser l'évaporation. Dans l'autre on met la substance accélératrice.

Les cuvettes de ces boîtes sont généralement de faïence ou de porcelaine, et fermées par une plaque de verre dépoli parfaitement rodée.

Après avoir introduit la plaque dans la boîte qui contient l'iode, on découvre doucement la cuvette, et l'on regarde l'heure à une montre afin de ne pas dépasser le temps nécessaire pour la formation de la couche sensible.

Si l'on examine de temps en temps la plaque, en la regardant à contre-jour devant une feuille de papier blanc, on la voit se colorer successivement en jaune clair, jaune foncé, rougeâtre, rouge cuivre, violet, bleu et vert.

Lorsque la plaque est destinée au portrait, il faut arrêter l'action de l'iode dès que la teinte passe du jaune au rouge, et faire agir la substance accélératrice. On suit de nouveau les différentes colorations qui se manifestent jusqu'à ce que la teinte soit d'un rouge légèrement violacé. A ce moment, la plaque est reportée sur l'iode et y reste pendant un temps égal au tiers de celui qu'on a employé dans la première exposition.

Si la plaque doit servir à la reproduction d'un paysage, il faut suspendre la première exposition dès qu'on aura obtenu une coloration d'un jaune clair; faire agir alors la substance accélératrice jusqu'à ce que la teinte soit passée au jaune foncé; puis reporter la plaque sur l'iode pendant quelque temps.

Une fois préparée, la plaque doit être mise dans le châssis avec les précautions nécessaires pour qu'elle soit à l'abri de la lumière.

Exposition dans la chambre noire. — Il n'est pas indispensable d'opérer immédiatement après la formation de la couche sensible, car une épreuve peut être conservée quelques heures avant et après l'exposition sans éprouver aucune altération. Il est même préférable de mettre un intervalle de vingt minutes entre les deux opérations, pour laisser volatiliser l'excès de brôme ou d'iode qui se trouve sur la plaque, et qui nuirait à la netteté de l'épreuve.

La durée du temps de l'exposition dépasse rarement vingt minutes;

mais ce temps varie avec la saison, le jour sous lequel on opère, la construction de la chambre et la nature des objets à reproduire.

Production de l'image. — La production de l'image par l'action de la vapeur de mercure nécessite encore une boîte spéciale. Cette boîte porte un thermomètre à mercure qui permet d'apprécier la température intérieure et doit pouvoir être chauffée facilement à 70° sans se détériorer.

On opère de la manière suivante : Après avoir mis du mercure dans la boîte, on la place, tout ouverte, au-dessus de la flamme d'une lampe à alcool. Lorsque la température s'est élevée à 70°, la plaque est introduite dans la boîte, et reste, pendant une minute environ, exposée aux vapeurs mercurielles. Il faut avoir le soin d'examiner souvent l'effet du mercure, pour ne pas outre-passer le point convenable au développement parfait de l'image. Tant que la plaque n'est pas suffisamment mercurée, les blancs du dessin ont un reflet bleu ; si, au contraire, elle est trop mercurée, les blancs s'effacent et les noirs se voilent. On dit alors que l'épreuve est *solarisée*.

On peut aviver l'image en introduisant dans la boîte à mercure une baguette de verre trempée dans de l'éther.

Une épreuve solarisée ne doit pas être considérée comme perdue. Il suffit, pour la ramener à une teinte convenable, d'ajouter au sel d'or qui sert à fixer l'image une quantité de sel marin qu'on peut évaluer à 1 décigramme pour 20 centimètres cubes. (M. Colas.)

Lavage de l'épreuve. — Il nous paraît inutile d'insister longuement sur cette opération qui n'offre pas la moindre difficulté. Disons seulement qu'il faut éviter autant que possible le plus léger trouble dans la dissolution d'hyposulfite de soude, et ne se servir que d'une eau distillée bien claire, car la moindre particule étrangère produirait une tache dans l'épreuve.

Fixation de l'épreuve. — La plaque, bien lavée, est fixée horizontalement sur le pied à chlorurer, et l'on verse à sa surface une couche d'hyposulfite de soude et d'or suffisante pour la couvrir entièrement.

Ceci étant fait, on la chauffe rapidement par-dessous, à l'aide d'une lampe à alcool pouvant donner une flamme très large, et dès qu'on voit des bulles arriver à la surface du liquide, on saisit promptement la plaque avec des pinces et on la plonge dans l'eau distillée.

Après l'avoir rincée à plusieurs eaux, on la sèche de la manière suivante :

Tenant la plaque avec une pince dans une position verticale, on en chauffe le derrière avec la lampe à alcool, tout en soufflant légèrement avec la bouche du côté de l'épreuve. L'eau s'évapore promptement et l'image est fixée.

Lorsqu'un fixage au sel d'or a été bien exécuté, l'épreuve a acquis

assez de solidité pour pouvoir être frottée avec du coton ou touchée avec la main sans s'altérer sensiblement.

Disons en terminant que, toutes les fois qu'on fait usage des sels d'argent, il faut opérer à la lueur d'une bougie, ou mieux encore, dans une chambre dont les fenêtres ont été garnies de papier jaune, parce que les rayons les moins réfrangibles n'ont pas sensiblement d'action sur les sels d'argent.

Ravivage des vieilles épreuves. — Les vieilles épreuves peuvent être ravivées avec facilité.

Il suffit de les laver avec de l'alcool, puis de verser à leur surface une liqueur formée de :

Cyanure de potassium.	3,1
Eau distillée	60,0

L'épreuve est ensuite rincée à grande eau, et séchée comme à l'ordinaire.

IMAGES PHOTOCHROMATIQUES.

M. Edmond Becquerel, dans le cours de ses recherches sur l'action chimique de la lumière, a été conduit à la préparation d'une matière chimiquement impressionnable, recevant les impressions colorées de toutes les parties du rayonnement lumineux : ces impressions colorées ont une teinte semblable à celle des rayons lumineux qui les ont produites. Ainsi le spectre solaire se peint sur une surface enduite de cette matière avec ses nuances diverses. De plus, si on la dépose au foyer d'une chambre obscure, à la place d'une lame daguerrienne, l'image des objets extérieurs vient se peindre avec ses nuances diverses, au lieu de se reproduire sans couleurs comme dans le daguerréotype.

Le corps impressionnable est un chlorure d'argent obtenu dans des circonstances particulières, et les résultats que l'on observe, et qui sont tout à fait différents de ceux que présente le chlorure d'argent précipité blanc, montrent combien l'arrangement moléculaire influe sur les modifications qui peuvent se produire sous l'action des rayons lumineux.

On obtient ce chlorure de différentes manières. On peut le préparer en attaquant dans certaines conditions une lame d'argent poli par du chlore humide, ou bien en plongeant pendant quelques instants une lame de plaqué d'argent dans des chlorures au maximum (bichlorures de cuivre, perchlorure de fer, etc.), ou dans des hypochlorites (hypochlorites de soude, de chaux, etc.); mais la méthode de préparation qui donne les meilleurs effets est celle qui consiste à mettre la lame d'argent ou de plaqué en relation avec le pôle positif d'une pile, et à la plonger dans de

l'acide chlorhydrique étendu d'eau. Le pôle négatif de la pile, dans ce mode de préparation, doit être une lame de platine plongeant également dans l'eau acidulée, à une faible distance de la surface que l'on prépare. La décomposition de l'acide chlorhydrique par le courant électrique transporte du chlore sur la lame d'argent et l'attaque de manière à lui donner la propriété de recevoir les impressions colorées de la lumière.

Les surfaces étant ainsi préparées, on les recuit à une température de 80° environ avant de les placer au foyer de la chambre obscure. Dans ce recuit, le chlorure éprouve un changement moléculaire qui est tel que les teintes produites sur la surface sont plus claires qu'elles ne l'auraient été sans cette opération. Si l'on se sert d'une surface impressionnable ainsi préparée pour recevoir pendant quelque temps l'impression du spectre solaire, ou des images un peu vives de la chambre obscure, on trouve au bout d'un certain temps que le spectre ou que les images sont reproduites avec leurs teintes.

Ces impressions une fois obtenues se conservent indéfiniment à l'obscurité, mais s'altèrent quand elles sont exposées à la lumière. Jusqu'ici il n'a pas été possible d'empêcher cette altération ultérieure des images colorées. On voit donc que, quoique le problème de *peindre avec la lumière* puisse être considéré comme scientifiquement résolu par les recherches de M. E. Becquerel, tant qu'on ne préservera pas les impressions obtenues de toute altération ultérieure à la lumière, on ne pourra tirer parti de cette application dans la photographie. Espérons que des recherches ultérieures permettront d'utiliser cette découverte.

PHOTOGRAPHIE SUR PAPIER.

Historique.

On est arrivé dans la photographie à remplacer les plaques métalliques par les papiers *photogéniques*.

Les premières épreuves ont été obtenues par M. Talbot.

Pour donner une idée exacte du procédé de M. Talbot, nous publions ici un extrait de la lettre que ce savant écrivit à l'Académie des sciences, le 7 juin 1841.

Procédé de Talbot. — « La préparation du papier calotype (c'est le nom que je lui donne) se divise en deux parties distinctes.

» Première partie. — On dissout 100 grains de nitrate d'argent cris-

tallisé dans 6 onces d'eau pure ; on lave avec cette dissolution une feuille de papier à écrire sur l'un de ses côtés, que l'on a le soin de marquer pour pouvoir le reconnaître ensuite. On le fait sécher doucement. Alors on le plonge pendant deux minutes dans une dissolution faite ainsi :

Eau.	1 pinte.
Iodure de potassium.	500 grains.

» Après cela on lave le papier dans l'eau, puis on le sèche, et quoique dans cet état il soit peu sensible à la lumière, on a soin de le tenir enfermé dans un portefeuille. Avec cette précaution, le papier peut se conserver pendant un temps indéfini. Dans cet état de préparation, je l'appelle *papier ioduré*, puisqu'il est recouvert d'une couche d'iodure d'argent.

» Deuxième partie. — On prend une feuille de papier ioduré et on la lave avec une dissolution d'argent ainsi préparée : A. On dissout 100 grains de nitrate d'argent dans 2 onces d'eau pure ; on y ajoute la dixième partie de son volume d'acide acétique un peu fort. B. Solution d'acide gallique cristallisé dans l'eau froide : la quantité ainsi dissoute est assez faible. On mélange des volumes égaux de ces deux dissolutions ; ce mélange doit être fait sur de petites quantités à la fois, parce qu'il se décompose en peu de temps. J'appelle ce mélange le *gallonitrate d'argent*. C'est avec ce gallonitrate d'argent qu'il faut laver le papier ioduré, et pour cela on se sert de la lumière d'une bougie.

» On laisse le papier ainsi humecté pendant une demi-minute, alors on le plonge dans l'eau, on le sèche avec du papier brouillard en le tenant avec précaution devant le feu.

» C'est là la préparation du papier calotype. On garde ce papier enfermé dans une presse jusqu'au moment où l'on veut s'en servir ; cependant, si l'on s'en sert tout de suite, on peut s'épargner la peine de le sécher, puisqu'il réussit également bien lorsqu'il est encore humide.

» *Usage du papier*. — On le met au foyer de la chambre obscure qu'on dirige vers l'objet qu'on veut peindre. L'exposition doit durer une minute pour un édifice vivement éclairé par le soleil. Si l'on retire alors le papier et qu'on l'examine à la lueur d'une bougie, on n'y verra probablement rien ; mais l'image y existe cependant dans un état visible. Pour la faire paraître voici ce qu'il faut faire : il faut laver le papier encore une fois avec le gallonitrate d'argent, et puis le chauffer doucement devant le feu. On verra alors sortir comme par enchantement tous les détails du tableau. Une ou deux minutes suffisent ordinairement pour faire acquérir au tableau sa plus grande perfection. Il faut alors le fixer d'une manière permanente.

» *Fixation de l'image.* — Après avoir lavé le tableau, on l'humecte avec une dissolution ainsi faite :

Eau distillée.	8 à 10 onces.
Bromure de potassium . .	100 grains.

» Après une ou deux minutes, on doit le laver encore et le sécher.

» Les tableaux, ainsi fixés, offrent le grand avantage de rester transparents ; c'est ce qu'il faut pour pouvoir en tirer de belles copies.

» Pour faire la copie, on peut se servir d'une deuxième feuille de papier calotype qu'on presse fortement contre le tableau, et qu'on expose à la lumière. Mais la propriété la plus extraordinaire qu'ont les tableaux calotypes, c'est qu'on peut les rajeunir et leur donner leur beauté primitive ; pour cela, on n'a qu'à les laver encore avec le gallonitrate d'argent et les faire chauffer doucement. »

Procédé de M. Bayard. — M. Bayard a obtenu aussi de très belles épreuves, mais son procédé est resté en partie inconnu. On sait seulement que M. Bayard recouvrait une feuille de papier avec du chlorure d'argent, qu'il exposait ce papier à la lumière pour le faire noircir jusqu'à un certain point que la pratique lui avait fait connaître, et qu'ensuite il renfermait ce papier dans un carton.

Lorsqu'il voulait obtenir la reproduction d'un objet quelconque, il imbibait cette feuille d'une dissolution d'iodure de potassium faite dans les proportions suivantes : 1 partie d'iodure pour 15 parties d'eau ; puis il appliquait ce papier sur une ardoise dressée au gros sable et préalablement mouillée. Il exposait ensuite le tout pendant vingt ou trente minutes au foyer d'une chambre obscure.

Les parties du papier qui recevaient l'impression de la lumière jaunissaient et formaient les *clairs* du tableau ; celles qui étaient dans l'ombre restaient noires.

L'image obtenue était lavée à plusieurs eaux, puis fixée au moyen d'une dissolution d'hyposulfite de soude.

Perfectionnements successifs apportés à la méthode de Talbot. — Les premiers perfectionnements apportés à la méthode de Talbot sont dus à M. Blanquart-Evrard. Ils consistent :

1° A plonger le papier dans les liquides impressionnables, au lieu de déposer les dissolutions sur le papier à l'aide d'un pinceau ;

2° A serrer entre deux glaces le papier qu'on expose dans la chambre obscure au lieu de l'appliquer contre une ardoise.

Comme on le voit, le principe de la photographie sur papier repose sur la décomposition des sels d'argent par la lumière. On comprend donc que, lorsqu'on expose un papier préparé au foyer de la chambre obscure, on obtienne une épreuve reproduisant le contraire de l'image qu'elle

reçoit, c'est-à-dire une image dans laquelle les *blancs* sont reproduits en noir et les noirs en blanc. On lui donne le nom d'*épreuve négative*.

Il est donc nécessaire de faire la contre-épreuve ou *épreuve positive* de cette épreuve inverse ou *négative*. Pour obtenir l'épreuve positive, on applique une feuille de papier préparé à la surface de l'épreuve négative qui a été impressionnée par la lumière, et l'on presse les deux papiers entre deux glaces, puis on les expose, ainsi pressés, à l'action des rayons lumineux. La lumière, traversant les *clairs* du papier négatif, va agir sur le papier positif, où elle imprime les ombres ; les parties qui doivent former les *clairs* sur le papier positif sont préservées par l'image négative.

De cette façon, l'image devient positive.

Depuis les perfectionnements apportés par M. Blanquart-Evrard à la méthode de Talbot, le fond de cette méthode est resté le même, et les divers changements qu'on a proposés n'ont porté que sur les papiers impressionnables.

Avant d'examiner ces différentes modifications, nous donnerons quelques détails pratiques sur l'opération.

Détails de pratique.

Choix du papier. — La qualité du papier ayant une grande influence sur la réussite des épreuves, nous allons indiquer les caractères d'un bon papier.

Le papier doit être légèrement glacé, d'une texture bien égale, et ne doit présenter aucune tache. Il faut préférer le plus mince pour le portrait, et réserver le plus épais pour le monument.

Ce papier doit être convenablement ébarbé et d'une dimension plus considérable que celle de l'épreuve qu'on veut obtenir.

Préparation du papier négatif. — La préparation du papier négatif se compose de deux opérations bien distinctes : la première a pour but d'obstruer autant que possible les pores du papier ; la seconde a pour objet de donner de la sensibilité à ce papier.

Première opération. — On plonge le papier dans une liqueur qui a été préparée de la manière suivante :

On a fait cuire ensemble, dans 3 litres d'eau distillée, 200 grammes de riz et 20 grammes de colle de poisson en feuilles. Cette liqueur a été filtrée sur un linge fin, puis on y a ajouté 45 grammes de sucre de lait, 15 grammes d'iodure de potassium, 80 centigrammes de cyanure de potassium et 50 centigrammes de fluorure de potassium.

Quand le papier est resté dans ce bain de trente à soixante minutes, selon son épaisseur, il faut le faire sécher en le suspendant au moyen d'une épingle recourbée en forme d'S à une ficelle tendue horizontale-

ment en l'air, puis l'enfermer dans un portefeuille jusqu'au moment où il doit servir.

Deuxième opération.— Le papier, ainsi préparé, est plongé pendant cinq ou six minutes dans une dissolution formée de 100 grammes d'eau distillée, 6 grammes d'azotate d'argent et 12 grammes d'acide acétique. Cette liqueur, qu'on a coutume d'appeler *acétonitrate d'argent*, doit être préparée dans l'obscurité, et conservée dans un flacon recouvert de papier noir afin d'éviter qu'elle se décompose par l'action de la lumière. Pendant que la feuille de papier plonge dans l'acétonitrate d'argent, on en coupe une seconde, on l'imbibe d'eau distillée et on l'applique sur la glace qui est dans le châssis de la chambre noire. C'est sur cette feuille de papier humide, dit papier de *doublure*, qu'on place la feuille qui a été plongée dans l'acétonitrate d'argent.

Ce papier peut être employé à sec. Dans ce cas, après l'avoir plongé dans le bain d'acétonitrate d'argent, on l'enferme dans un cahier de papier buvard. Seulement, il faut avoir le soin, quand on l'expose au foyer de la chambre obscure, de le maintenir entre deux glaces.

Ce papier est surtout employé en voyage, parce qu'il peut être préparé plusieurs jours à l'avance, et qu'il épargne ainsi à l'opérateur tous les embarras d'une préparation sur lieu.

Exposition dans la chambre obscure. — Avant d'exposer le papier au foyer de la chambre noire, il faut s'assurer que l'objectif est au point convenable, ce dont on est sûr lorsque l'image ressort dans ses plus petits détails sur la glace dépolie qui forme la partie postérieure de l'appareil.

La durée de l'exposition ne peut pas être fixée avec précision ; elle varie selon l'objectif, le jour sous lequel on opère, et la nature des objets à reproduire. Cependant on peut dire que ce temps dépasse rarement huit minutes pour le paysage et une minute pour le portrait.

Une fois que l'image est formée, il faut la faire apparaître. Cette opération porte le nom de *mise au développement de l'image*, ou *mise à l'acide gallique*.

Mise à l'acide gallique. — Cette opération s'exécute de la manière suivante : On verse dans un vase à fond plat une couche de quelques millimètres d'épaisseur d'une dissolution d'acide gallique saturée à 20° environ. L'épreuve sortant de la chambre obscure est plongée dans cette dissolution d'acide gallique, retirée au bout de quelques minutes, puis exposée à la lumière. Bientôt après les contours de l'objet qu'on voulait reproduire se dessinent et finissent par acquérir la plus grande netteté.

Il peut arriver quelquefois que l'image manque de ton. Pour remédier à cet inconvénient, il faut ajouter quelques gouttes d'acétonitrate d'argent dans la dissolution d'acide gallique et plonger de nouveau l'épreuve

dans cette liqueur. Mais en général l'épreuve qui a subi cette seconde opération n'est pas aussi bonne qu'elle pourrait l'être par la mise au développement simple.

Fixage de l'épreuve. — Si l'on exposait l'épreuve négative ainsi produite à la lumière, elle ne tarderait pas à noircir complétement. Il faut donc la débarrasser de l'excès de sel d'argent dont elle est imprégnée. Dans ce but, après l'avoir lavée à plusieurs reprises dans de l'eau distillée, on la plonge pendant trois quarts d'heure dans un bain d'hyposulfite de soude ou de bromure de potassium.

Le premier de ces bains est formé de 100 grammes d'eau distillée et de 8 grammes d'hyposulfite de soude.

Le second bain contient 3 grammes de bromure de potassium pour 100 grammes d'eau distillée.

L'épreuve est ensuite lavée à l'eau distillée, puis séchée comme nous l'avons dit en parlant de la préparation du papier négatif.

On a proposé aussi de laver les épreuves dans un bain de chlorure de sodium; mais cette méthode, qui est bonne dans certains cas, n'est pas d'un emploi général, et ne peut s'appliquer qu'aux portraits. Une fois ce lavage terminé, on saupoudre l'épreuve avec de la cire vierge, et l'on étend cette cire avec un fer à repasser modérément chaud. Cette dernière opération a pour but de donner à l'épreuve négative la transparence nécessaire pour la reproduction des épreuves positives.

Préparation du papier positif. — Le papier dont on se sert pour obtenir l'épreuve positive doit être plus épais que celui de l'épreuve négative. La préparation que l'on fait subir à ce papier consiste à le recouvrir d'une mince couche de chlorure d'argent.

Cette opération peut être divisée en deux parties distinctes.

Première partie. — On plonge le papier dans une dissolution formée de 100 grammes d'eau distillée et de 4^{gr},50 de chlorure de sodium, ou bien de 100 grammes d'eau distillée et 10 grammes de sel ammoniac.

Lorsque le papier est resté plongé pendant huit minutes environ dans une de ces liqueurs, on le retire et on le fait sécher en le suspendant comme nous avons dit plus haut. Ce papier peut être conservé indéfiniment si on l'enferme dans un portefeuille placé à l'abri de l'humidité ou de la lumière.

Deuxième partie. — Cette partie de l'opération est très délicate et doit être exécutée à la lueur d'une bougie.

On fait dissoudre 18 grammes environ d'azotate d'argent dans 100 grammes d'eau distillée, et l'on plonge pendant cinq ou six minutes le papier chloruré dans cette liqueur; ensuite on retire ce papier, on le sèche, et on l'enferme dans un portefeuille.

Le papier positif peut se conserver plusieurs jours lorsqu'il est à l'abri de la lumière.

Papier positif albuminé.— Ce papier se prépare de la manière suivante. On prend des blancs d'œufs qu'on mélange avec 4 pour 100 de leur poids de sel ammoniac. Le tout est battu ensemble, puis abandonné pendant douze heures à un repos complet. On décante ensuite le liquide éclairci, et l'on y plonge le papier dont on veut faire usage. Ce papier est séché, puis soumis à l'action d'un fer modérément chaud, ce qui lui donne une grande transparence.

Lorsqu'on doit l'employer, il faut le plonger dans une dissolution étendue d'azotate d'argent et le faire sécher.

Ce papier est excellent; il a l'avantage de renforcer les noirs et de rendre les blancs plus éclatants.

Tirage de l'épreuve positive. — Pour tirer l'épreuve positive, on place d'abord l'épreuve négative sur la glace du châssis; puis on recouvre cette épreuve avec une feuille de papier positif, assez grande pour qu'une portion reste en dehors du châssis. Cette précaution permet de juger de la teinte qu'acquiert l'épreuve positive. On recouvre ensuite les deux feuilles avec une glace, on les soumet à une légère pression en serrant une vis dont est muni le châssis, et l'on expose le tout à la lumière.

Lorsque le dessin positif a acquis une coloration convenable, on le retire du châssis pour le soumettre au fixage.

Fixage de l'épreuve positive. — Cette opération a pour but d'enlever l'excès du sel d'argent non influencé que contient encore la feuille. Elle s'exécute en plongeant l'épreuve dans un bain d'hyposulfite de soude qui contient 12 grammes d'hyposulfite pour 100 grammes d'eau distillée.

Cette immersion doit durer deux ou trois heures; l'épreuve est ensuite lavée à l'eau pure.

Il arrive parfois que les noirs possèdent une légère teinte rousse. Cet inconvénient se présente surtout quand le bain d'hyposulfite de soude est nouvellement préparé. Pour éviter ces colorations, on ajoute dans la dissolution d'hyposulfite de soude quelques cristaux d'azotate d'argent.

Divers procédés de photographie sur papier.

Nous allons maintenant examiner les divers perfectionnements apportés dans la photographie sur papier. Comme nous l'avons dit, ces changements n'ont porté que sur la nature des papiers impressionnables.

Papier négatif ciré.— Pour préparer ce papier, on fait chauffer légèrement une lame de plaqué et on la saupoudre avec des raclures de cire

vierge. La cire fond et vient recouvrir uniformément la surface de la lame. Il suffit alors d'appliquer le papier qu'on veut cirer sur cette lame pour l'enduire d'une couche de cire assez épaisse. Comme un excès de cire pourrait déterminer des inégalités dans la surface de ce papier, on place la feuille cirée entre deux morceaux de papier buvard sur lesquels on promène un fer chaud. En opérant ainsi, on obtient un papier très uni et très transparent. Ce papier possède, en outre, l'avantage de pouvoir être préparé plusieurs jours à l'avance avec l'acétonitrate d'argent.

On peut, dans la préparation de ce papier, repasser à la fois deux feuilles, l'une cirée et l'autre non cirée, parce que l'excès de cire de la première est plus que suffisant pour imprégner la seconde.

Papier de M. Humbert de Molard.— Le procédé par lequel on prépare ce papier consiste à plonger rapidement la feuille à préparer dans un bain formé de :

Iodhydrate d'ammoniaque.	20 grammes.
Eau distillée.	500

Le papier est séché au sortir de ce bain et peut être conservé, ainsi préparé, jusqu'au moment où il doit servir.

Pour le rendre sensible, on met la face qu'on veut impressionner en contact avec un second bain formé de :

Azotate d'argent.	16 grammes.
Azotate de zinc	8
Acide acétique.	8
Eau	250

La feuille reste peu de temps en contact avec ce bain ; elle est ensuite égouttée, puis séchée dans un buvard.

Ce papier est très sensible ; il suffit de l'exposer une seconde dans la chambre noire pour obtenir la reproduction d'un paysage vivement éclairé par le soleil. Si le paysage est dans l'ombre, le temps de l'exposition dépasse rarement cinq secondes.

On obtient les portraits dans l'espace de quinze secondes à une minute.

Pour développer l'image, on verse sur la surface impressionnée une dissolution saturée d'acide gallique, contenant pour 180 grammes de liquide 50 gouttes d'une dissolution saturée d'acétate d'ammoniaque.

L'image apparaît immédiatement ; on lave l'épreuve à grande eau, et on la fixe par les moyens ordinaires.

Papier négatif gélatine (pour paysages et monuments). — Ce papier se prépare par le procédé suivant : On fait fondre au bain-marie 10 grammes de gélatine blanche dans 500 grammes d'eau distillée. On ajoute dans cette liqueur, par petites portions, 5 grammes d'iodure de potassium et 25 grammes d'acétonitrate d'argent, en agitant continuellement la masse avec une baguette de verre. Cette liqueur est encore chauffée pendant dix minutes, et peut alors servir à la préparation du papier.

On verse une partie du mélange dans un vase à fond plat qui est chauffé au bain-marie ; on étend à la surface de la liqueur une feuille de papier en évitant l'interposition des bulles d'air. Au bout de dix minutes, on enlève cette feuille, et on la fait sécher. Quand la dessiccation est complète, on trempe le papier dans une dissolution formée de 1 gramme d'iodure de potassium pour 100 grammes d'eau distillée, en commençant par le côté qui a subi la première préparation. On fait sécher de nouveau ce papier et on l'enferme dans un portefeuille. Cette seule précaution suffit pour le conserver longtemps.

Papier négatif gélatine (pour portraits). — La préparation de ce papier est très simple : on plonge la feuille dans une dissolution formée de 100 grammes d'eau distillée, de 1 décigramme de bromhydrate d'ammoniaque et de 1 gramme d'iodhydrate d'ammoniaque.

Le papier est ensuite soumis à la dessiccation et enfermé dans un portefeuille. Lorsqu'on veut se servir de ce papier, il suffit de le soumettre aux différentes préparations que nous avons indiquées plus haut.

Tels sont les différents changements qui ont été apportés depuis Talbot dans la préparation des papiers *photogéniques*.

Les inconvénients que présente le papier par suite de ses inégalités, des changements que lui font subir les différents lavages, ont conduit les opérateurs à substituer au papier, dans la formation des images négatives, d'autres surfaces imprégnées de sels d'argent. Ainsi, M. Niepce de Saint-Victor, qui a introduit dans la photographie des perfectionnements très ingénieux, a fait usage de couches d'albumine imprégnées de matière sensible et déposées sur verre ; M. Poitevin a opéré avec des couches de gélatine ; enfin, depuis deux ans, on emploie avec un très grand succès des couches de collodion déposées sur du verre : ce procédé permet d'obtenir une sensibilité très grande dans les surfaces impressionnables.

PHOTOGRAPHIE SUR VERRE.

Verre albuminé. — La préparation de l'albumine photographique appliquée sur verre, dont on doit la découverte à M. Niepce de Saint-Victor, ne présente aucune difficulté. Il suffit de prendre des blancs

d'œufs, d'y mêler 1 pour 100 d'iodure de potassium et de battre le tout en neige. Ce mélange, abandonné à lui-même pendant douze heures, s'éclaircit complétement et peut servir pour recouvrir la glace.

On prend alors une lame de verre dépoli, et après l'avoir nettoyée soigneusement avec du tripoli et un tampon de coton imbibé d'alcool, on la place horizontalement sur un trépied. On verse ensuite sur le milieu de la lame de verre une petite quantité d'albumine photographique qu'on étend également de tous côtés en inclinant légèrement la glace dans plusieurs sens.

Après avoir essuyé les bords de la glace avec du papier de soie, on la replace sur son trépied, où elle doit rester à se dessécher pendant douze heures.

Au bout de ce temps, la glace peut être soumise à l'action d'un bain d'acétonitrate d'argent qui doit avoir la composition suivante : Eau distillée, 100 grammes; azotate d'argent, 8 grammes; acide acétique, 10 grammes. L'immersion ne doit pas se prolonger plus de deux ou trois minutes; puis la glace doit être séchée dans l'obscurité.

Lorsque la glace a été exposée dans la chambre noire, on la plonge dans une dissolution d'acide gallique, et l'image apparaît.

Cette épreuve une fois produite est mise en contact avec le papier positif, et l'opération continue comme il a été dit précédemment.

La glace albuminée peut être aussi préparée par la méthode suivante :

Après l'avoir bien nettoyée, on l'enduit d'une couche d'albumine pure, que l'on coagule lorsqu'elle est desséchée, soit avec un fer chauffé à 60°, soit en l'exposant à l'action des vapeurs de l'acide acétique cristallisable. On plonge ensuite la glace dans une dissolution formée de :

Eau distillée.	100 grammes.
Azotate d'argent.	4

Lorsqu'elle est bien imbibée, on la retire et on la fait sécher.

Quand la dessiccation est complète, la glace est immergée dans un bain qui contient 4 pour 100 d'iodure de potassium, puis séchée de nouveau. On achève de la rendre sensible en la plongeant dans l'acétonitrate d'argent, et on l'emploie comme la précédente.

De l'emploi du collodion dans la préparation des glaces photographiques. — Dans ces derniers temps, on s'est servi de collodion pour préparer les glaces photographiques.

Le collodion photographique n'a pas une composition constante, et l'on peut dire avec raison que chaque praticien emploie un collodion particulier.

Pour obtenir du collodion, on commence par préparer du coton-poudre en plongeant par petites portions 10 grammes de coton ordinaire dans un mélange formé de 600 grammes d'acide sulfurique et 200 grammes d'azotate de potasse. La masse est agitée pendant cinq minutes avec une baguette de verre; puis on retire le coton, on le lave à grande eau, et on le fait sécher avec précaution.

Ce coton-poudre sec est alors employé de la manière suivante :

On fait un mélange de 25 centimètres cubes d'éther et de 20 centimètres cubes d'alcool rectifié, puis on plonge dans ce mélange 1 partie de coton-poudre. On agite la masse, qui ne tarde pas à former un mucilage épais. C'est avec ce collodion mucilagineux qu'on prépare les différents collodions sensibles dont voici les formules.

1° On met 80 centimètres cubes de collodion mucilagineux dans un mélange formé de 225 centimètres cubes d'éther, et de 120 centimètres cubes d'alcool. On ajoute à ce mélange : 1° 35 centimètres cubes d'alcool dans lesquels on a fait dissoudre 7 grammes d'iodhydrate d'ammoniaque; 2° 40 centimètres cubes d'alcool qui tiennent en dissolution 7 décigrammes d'azotate d'argent. On agite le tout ensemble et on laisse reposer la liqueur jusqu'au lendemain. La partie claire est décantée et peut servir à recouvrir la lame de verre.

2° *Collodion Bingham.* — On fait un mélange de 80 centimètres cubes de collodion mucilagineux, de 225 centimètres cubes d'éther sulfurique, de 195 centimètres cubes d'alcool, et l'on ajoute à ce mélange 7gr,50 d'iodhydrate d'ammoniaque, 50 centigrammes de fluorure de potassium et 20 gouttes d'eau distillée. On agite et on laisse reposer deux ou trois jours.

3° *Collodion de M. A. de Brébisson.* — Le collodion de M. A. de Brébisson est formé de 120 centimètres cubes de collodion mucilagineux, de 270 centimètres cubes d'éther sulfurique, 65 centimètres cubes d'alcool rectifié, et 45 centimètres cubes d'une dissolution alcoolique saturée d'iodure de potassium.

On peut augmenter la sensibilité de ce collodion en y ajoutant le dixième de son volume de la dissolution suivante :

Iodure de fer liquide	15 grammes.
Acide acétique cristallisable. . . .	15
Alcool rectifié à 33°.	120

L'application du collodion sur la lame de verre s'exécute comme l'application de l'albumine.

Pour rendre la glace sensible à la lumière, il suffit de la plonger dans un bain formé de 100 grammes d'eau distillée et de 8 grammes d'azotate d'argent.

On développe l'image en plongeant la glace impressionnée dans un bain qui contient :

Eau distillée.	200	grammes.
Acide pyrogallique.	1	
Acide acétique.	10	

Mais il est préférable d'employer un bain dont la base est du sulfate de protoxyde de fer ; ce bain a la composition suivante :

Eau distillée.	500 grammes.
Sulfate de protoxyde de fer.	50 grammes.
Acide sulfurique.	10 gouttes.
Acide acétique.	10 grammes.

Épreuves négatives trop faibles.

Il arrive parfois que les épreuves négatives sur collodion n'ont pas la vigueur nécessaire pour obtenir de bons positifs.

On remédie à cet inconvénient en versant sur l'épreuve de l'eau saturée d'iode. La glace est ensuite lavée à grande eau et passée dans un bain d'acide gallique auquel on ajoute quelques gouttes d'azotate d'argent.

Dès que l'image a acquis la teinte nécessaire, on la retire de ce bain, et on la fixe, soit par l'hyposulfite de soude, soit par une dissolution de cyanure de potassium.

Souvent l'épreuve prend, quand on la fixe, une teinte grisâtre qui produit un effet désagréable.

Il est facile de rendre à l'image la teinte noire qu'elle avait avant le fixage. Il suffit de la plonger dans une dissolution très étendue de sulfhydrate d'ammoniaque.

Épreuves voilées.

Lorsqu'une glace collodionnée n'est pas restée assez longtemps dans le bain d'argent qui doit la rendre sensible, elle se couvre, au sortir de ce bain, de lignes irrégulières grisâtres, qui sont formées par un excès de sel d'argent et qui produisent l'effet le plus désagréable sur l'image.

Lorsqu'une glace est ainsi voilée, il faut avoir soin de la plonger dans l'eau distillée avant de l'exposer dans la chambre noire ; l'excès d'azotate d'argent se dissout et la surface de l'épreuve devient parfaitement claire.

GRAVURE HÉLIOGRAPHIQUE.

Les premiers essais de ce genre de gravure sont dus à Nicéphore Niepce.

Niepce soumettait ses plaques à l'action des acides faibles qui rongeaient les parties de métal mises à nu, tandis que les parties recouvertes de bitume de Judée étaient préservées.

Il obtenait ainsi des planches lithographiques dont les reliefs étaient représentés par les parties recouvertes de bitume et les creux par le métal attaqué; mais il ne put tirer parti de ces planches à cause de la mollesse du bitume de Judée qui formait les reliefs et du peu de profondeur qu'il pouvait donner aux creux.

Plus tard, M. Donné soumit les plaques daguerriennes à l'action des acides faibles, qui attaquaient les parties noires, c'est-à-dire celles où l'argent était revivifié, et restaient sans action sur les parties blanches. Il obtenait ainsi des planches pouvant servir à l'impression; mais ces planches étaient d'une telle faiblesse qu'un tirage de cinquante épreuves suffisait pour les mettre hors de service.

M. Fizeau proposa alors de recouvrir les parties blanches d'une couche d'or, et d'augmenter ainsi la profondeur des parties attaquées. Dans ce but, il frottait d'abord l'épreuve daguerrienne avec une huile grasse qui s'arrêtait dans les parties dépolies et glissait sur les parties unies qu'il recouvrait ensuite d'une couche d'or par les méthodes employées dans la galvanoplastie. Mais les épreuves obtenues ainsi n'atteignaient pas encore le degré de perfection désirable.

M. Talbot tenta alors d'appliquer la photographie sur le papier à la gravure héliographique. Après avoir dépoli légèrement une plaque d'acier, M. Talbot la recouvrait d'une couche de gélatine tenant en dissolution du bichromate de potasse. Puis il appliquait une épreuve photographique sur cette plaque d'acier et soumettait le tout à l'action de la lumière.

Les parties de bichromate qui recevaient l'impression de la lumière prenaient bientôt une teinte brune et devenaient insolubles dans l'eau; les autres parties restaient intactes. La plaque étant alors plongée dans l'eau, le bichromate non altéré se dissolvait et découvrait le métal.

En faisant agir sur les parties métalliques une dissolution de bichlorure de platine qui les rongeait profondément, M. Talbot obtenait une espèce de silhouette de la gravure photographique.

Enfin, le 26 mai 1853, M. Niepce de Saint-Victor exposa dans une communication qu'il fit à l'Institut un procédé permettant d'obtenir

des gravures avec facilité. Nous donnons ici un extrait de la note de M. Niepce.

« L'acier sur lequel on doit opérer ayant été dégraissé avec de la craie, on verse sur sa surface dépolie de l'eau dans laquelle on a ajouté un peu d'acide chlorhydrique dans les proportions de 1 partie d'acide pour 20 parties d'eau. Cela facilite l'adhérence du vernis au métal. La plaque doit être immédiatement bien lavée, puis séchée. On étend ensuite, à l'aide d'un *rouleau recouvert de peau*, sur la surface polie, du bitume de Judée dissous dans l'essence de lavande; on soumet le vernis ainsi appliqué à une chaleur modérée, et quand il est séché, on préserve la plaque de l'action de la lumière et de l'humidité. Sur une plaque ainsi préparée, j'applique le recto d'une épreuve photographique directe (ou positive) obtenue sur verre albuminé ou sur papier ciré, et j'expose le tout à la lumière diffuse. On doit éviter de prolonger le temps de l'exposition, car dans ce cas l'image devient visible avant l'action du dissolvant, et c'est un signe certain que l'épreuve est manquée, parce que le dissolvant ne produira plus d'effet.

» J'emploie pour dissolvant 3 parties d'huile de naphte rectifiée et 1 partie de benzine Colas. Ces proportions peuvent varier en raison de l'épaisseur du vernis; plus il y aura de benzine, plus le dissolvant sera énergique. Ce dissolvant enlève les parties du vernis qui ont été préservées de l'action de la lumière par les parties noires de l'épreuve positive, tandis que l'éther agit tout à fait en sens inverse. Il ne reste plus qu'à laver la plaque d'acier avec de l'eau pour arrêter l'action du dissolvant, et de la sécher pour vaporiser les gouttes d'eau qui pourraient encore y adhérer. »

La plaque peut alors être soumise aux opérations du graveur.

Le mordant que le graveur emploie doit avoir la composition suivante : acide azotique à 36°, 1 partie en volume; eau distillée, 8 parties en volume; alcool à 36°, 2 parties en volume.

On a le soin de ne laisser que le moins de temps possible ce mordant en contact avec la plaque, de la bien laver après l'action, et de la dessécher avec soin.

Pour obtenir une profondeur convenable, on soumet cette plaque aux procédés de la gravure à l'aqua-tinta; c'est-à-dire que l'on renferme la plaque dans une boîte au fond de laquelle on a placé de la résine en poudre. Cette résine est agitée à l'aide d'un soufflet et vient alors se fixer sur les parties recouvertes de bitume. On chauffe ensuite la plaque; la résine se fond et recouvre le bitume de Judée d'une couche assez résistante pour qu'on puisse soumettre la plaque à l'action de l'acide azotique légèrement étendu d'eau et obtenir des creux plus profonds.

La plaque est ensuite nettoyée à l'essence, et peut, dans cet état, donner de bonnes épreuves.

Cette méthode a reçu quelques perfectionnements : ainsi on n'étend plus le vernis à l'aide d'un rouleau recouvert de peau ; on l'applique à l'état liquide, il s'étend alors de lui-même et forme une surface bien plus unie.

Comme le vernis de bitume de Judée ne présentait pas assez de fluidité, on l'a remplacé par une composition qu'on obtient de la manière suivante :

On fait dissoudre dans l'huile de lavande une petite quantité de cire vierge, puis de l'asphalte préalablement pulvérisé. On ajoute à cette dissolution un volume égal de benzine, et l'on agite le tout pour opérer un mélange complet.

Lithophotographie.

MM. Barreswill, Davanne, Lerebours et Lemercier sont parvenus, dans ces dernières années, à produire sur pierre des images qui peuvent remplacer avantageusement les dessins lithographiques.

Le principe de cette opération est le même que celui de la reproduction des images sur des plaques d'acier.

Il s'agit, en effet, de déposer à la surface de la pierre une couche uniforme très sensible à la lumière, assez adhérente à la pierre pour la préserver de l'action du mordant, et susceptible de recevoir l'encre lithographique.

Le bitume de Judée, paraissant remplir ces conditions, fut employé à cet usage, et l'on obtint des épreuves d'une finesse et d'une vigueur remarquables.

Les diverses qualités de bitume de Judée qu'on trouve dans le commerce ne peuvent pas être employées indifféremment pour former cette couche sensible. Il faut toujours rechercher le bitume le plus altérable à la lumière, ce qui nécessite l'essai suivant.

On fait dissoudre séparément dans l'éther une petite quantité de chaque sorte de bitume, et l'on verse une partie de ces dissolutions sur un nombre correspondant de feuilles de verre ou de papier.

On expose ensuite ces feuilles à la lumière pendant quelque temps; puis on les lave avec de l'éther. Le bitume le meilleur sera celui qui résiste le mieux à l'action du dissolvant.

Préparation de la pierre.—On pulvérise une certaine quantité de bitume, et on le fait dissoudre dans l'éther. Cette dissolution, pour être convenable, doit laisser sur la pierre une couche mince que les graveurs appellent *un grain.*

La pierre, fixée horizontalement, est d'abord nettoyée avec un blaireau pour enlever la poussière; puis on verse à sa surface une quantité de liquide suffisante pour la couvrir entièrement.

Lorsque la couche est sèche, on applique à sa surface une épreuve négative sur papier ou sur verre, et l'on expose le tout à la lumière.

Au bout d'un certain temps l'épreuve négative est retirée et la pierre est lavée à l'éther, qui dissout les parties du bitume préservées du contact de la lumière, tandis que les autres restent intactes.

La pierre est ensuite traitée par un acide très étendu, lavée à grande eau, puis encrée comme les pierres lithographiques ordinaires.

On obtient facilement avec ces pierres le même nombre d'épreuves que par les moyens ordinaires, et les dessins sont assez parfaits pour n'avoir pas besoin d'être retouchés.

Disons, en terminant cet article, que la gravure héliographique et la lithophotographie, permettant d'obtenir désormais des épreuves nombreuses que la lumière n'altère plus, ont donné à la photographie une véritable importance industrielle.

GALVANOPLASTIE.

Historique.

Daniell et M. de la Rive avaient reconnu que dans une pile à courant constant et à sulfate de cuivre, les aspérités de la plaque servant d'élément négatif se trouvaient fidèlement reproduites sur une couche de cuivre qui se déposait à sa surface.

En 1838, M. Spencer conçut l'idée d'appliquer les faits observés par Daniell et M. de la Rive à la fabrication des planches d'imprimerie.

Dans ce but, il traça des lettres sur une plaque de cuivre recouverte de vernis, en ayant soin de mettre à nu la surface du métal. Cette plaque lui servit ensuite d'élément négatif dans un appareil analogue à la pile de Daniell; le cuivre, se déposant en couche adhérente dans les sillons tracés sur la plaque, forma des caractères en relief qui purent servir à l'impression.

Peu de temps après, M. Spencer arriva à détruire l'adhérence qui existait entre l'objet et le cuivre déposé à sa surface. Détachant alors la couche métallique, il s'en servit comme moule et obtint diverses reproductions.

A l'époque où M. Spencer faisait ces expériences importantes, M. Jacobi, en Russie, parvint par un procédé à peu près semblable à reproduire en relief les images gravées sur les planches de cuivre. Les travaux de MM. Daniell, de la Rive, Spencer et Jacobi, servirent donc de base à la *galvanoplastie*.

Dans la galvanoplastie, on peut se proposer de résoudre deux questions:

1° Recouvrir un objet donné, au moyen d'un courant électrique, d'un métal sous la forme d'une couche continue, qui reproduit tous les détails de l'objet.

2° Précipiter sur le moule d'un objet une couche métallique continue qui, séparée du moule, est la représentation extérieure de l'objet lui-même.

Dans les deux cas, la reproduction du modèle est fondée sur la propriété que possèdent les courants électriques de décomposer les sels métalliques en dissolution, de telle sorte que le métal réduit se porte au pôle négatif, tandis que l'oxygène et les acides provenant de la décomposition du sel se portent au pôle positif.

Appareils employés pour la galvanoplastie.

Les appareils destinés à produire les courants électriques sont de deux sortes: les *appareils simples* ou à effet direct, et les *appareils composés* ou à transmission.

Dans l'appareil simple, l'objet sur lequel le métal doit se déposer fait partie du circuit galvanique.

Dans l'appareil composé, la pile se trouve en dehors du bain ; l'objet est attaché au pôle négatif, et le pôle positif est plongé dans la dissolution.

Appareils simples. — On emploie communément pour la reproduction des médailles et des médaillons l'appareil simple suivant, qui forme en même temps pile et cuve de dépôt.

Cet appareil se compose :

1° D'un vase à fond plat et à large ouverture ;

2° D'un cylindre de verre dont le diamètre est moindre que celui du vase, et qui est fermé à l'une de ses extrémités par une vessie ;

3° D'un support qui peut s'adapter aux parois du vase à fond plat et plonger dans ce vase ;

4° D'une lame de zinc amalgamé munie d'une tige métallique recourbée en forme d'S.

Pour opérer, on remplit aux deux tiers environ le vase à fond plat d'une dissolution saturée de sulfate de cuivre ; et, après avoir adapté au moule ou à l'objet un fil métallique d'une certaine longueur, on le plonge horizontalement dans la dissolution. Le support est ensuite fixé aux parois du vase. Le cylindre fermé par la vessie est rempli d'eau légèrement acidulée et placé sur le support. On plonge alors la lame de zinc amalgamé dans la liqueur acide, et on la suspend par la courbure en S de sa tige à une barre posée horizontalement sur les bords du cylindre. Enfin on fait communiquer le fil qui a été fixé à l'objet avec la tige de la lame de zinc.

Il faut avoir soin d'entretenir la dissolution de sulfate de cuivre au même degré de saturation. Dans ce but, on place sur le support, entre les parois du cylindre de verre, des cristaux de sulfate de cuivre, qu'on remplace à mesure qu'ils se dissolvent.

Pour fonctionner dans de bonnes conditions, cet appareil ne doit pas laisser déposer plus de 30 à 40 grammes de cuivre par jour et par décimètre carré de surface.

On se sert aussi de l'appareil simple suivant :

Le vase dans lequel on met la dissolution de sulfate de cuivre est de forme carrée et d'une capacité assez considérable.

On place dans ce vase un cylindre poreux de terre de pipe et qui contient de l'eau acidulée. On établit au moyen d'un fil métallique une communication entre l'objet à recouvrir et une lame de zinc de même grandeur. Le fil conjonctif est ensuite recourbé suffisamment pour que la lame de zinc puisse plonger dans l'eau acidulée en même temps que l'objet plonge dans le sulfate de cuivre. Le circuit est alors fermé et le dépôt de cuivre commence.

Pour entretenir la dissolution de sulfate de cuivre au même degré de

concentration, on y plonge un ou plusieurs sacs de toile qui sont remplis de cristaux de sulfate de cuivre.

Il est facile avec cet appareil d'opérer plusieurs dépôts à la fois en plaçant un certain nombre de cylindres dans la cuve. Seulement la dissolution de cuivre s'altère promptement, et l'on est alors obligé, pour la renouveler, de suspendre l'opération.

Afin de ne pas perdre le sulfate de cuivre qui se trouve dans la dissolution impure, on la fait évaporer, et le sel qui cristallise sert à former un nouveau bain.

Lorsque l'objet à recouvrir n'a pas un poids suffisant pour plonger dans le bain, on le leste avec des morceaux de cuivre.

En résumé, les appareils simples se composent :

1° D'un vase contenant le liquide métallifère;

2° D'un vase fermé par une membrane, ou d'un *diaphragme* poreux contenant de l'eau acidulée et plongé dans le liquide métallifère;

3° D'une lame de zinc amalgamé plongeant au milieu du liquide contenu dans le diaphragme;

4° D'une lame de cuivre, ou plutôt de l'objet à recouvrir, qui est placé dans le liquide métallifère et mis en communication avec la lame de zinc au moyen d'un fil de cuivre.

Appareils composés. — Dans les appareils composés, la pile qui produit le courant électrique est formée d'un ou plusieurs couples. On emploie assez généralement la pile de Daniell.

On attache au pôle positif une lame de même nature que le métal à réduire. Cette lame, ou pour mieux dire, suivant l'usage reçu, cette *électrode*, se dissout en quantité à peu près égale à celle du métal revivifié au pôle négatif et maintient la dissolution à un degré constant de saturation.

L'appareil composé suivant est généralement employé. Il est formé d'une cuve à décomposition contenant une dissolution de sulfate de cuivre. On plonge dans cette cuve :

1° L'objet à recouvrir, un médaillon par exemple, que l'on place dans une position verticale après l'avoir mis en communication avec le pôle négatif de la pile;

2° Une lame de cuivre que l'on place également dans une position verticale après l'avoir attachée au pôle positif. Cette lame sert d'électrode soluble.

Le circuit étant alors établi, le dépôt de cuivre commence à se former.

Cet appareil présente un grave inconvénient : c'est que l'envers des dépôts est couvert de stries verticales produites par les courants qui s'établissent dans le liquide. Ces courants sont occasionnés par les changements de densité que subissent successivement les différentes parties de la dissolution en abandonnant leur cuivre.

Habituellement, pour avoir un dépôt de cuivre parfaitement homogène, on place horizontalement dans la liqueur l'objet à recouvrir et l'électrode soluble. Dans ce cas, la surface à galvaniser est mise au-dessous de l'électrode positive, qu'on a le soin d'entourer de flanelle, pour éviter que les particules de cuivre qui s'en détachent continuellement ne tombent sur l'objet.

Quand il n'est pas nécessaire d'obtenir un dépôt d'une grande régularité, on peut placer les objets verticalement dans le liquide. L'appareil est alors disposé de la manière suivante :

L'électrode positive étant placée au milieu de la cuve, les objets sont suspendus de chacun de ses côtés à des tringles de laiton qui reposent sur les bords de la cuve. On fait ensuite communiquer ces tringles avec le pôle négatif de la pile. La communication étant établie, le dépôt de cuivre commence à se former.

La nature des résultats obtenus en opérant, soit avec des appareils simples, soit avec des appareils composés, dépend :

1° De l'intensité du courant électrique ;

2° De la surface relative des deux électrodes;

3° De la température à laquelle on opère ;

4° Du degré de concentration de la dissolution ;

5° De la composition chimique de la dissolution ;

Ces conditions doivent conserver entre elles certaines relations que l'habitude seule peut indiquer, et qui dépendent de la nature du métal à déposer.

Moules employés en galvanoplastie.

Pour prendre une empreinte galvanoplastique, on n'agit pas en général sur l'objet lui-même, que l'on tient le plus souvent à conserver et à ne pas détériorer par son immersion dans les diverses liqueurs corrosives ; on opère presque toujours sur des moules.

Ces moules sont faits soit avec des métaux purs, soit avec des alliages métalliques fusibles, soit avec des matières plastiques ou des substances gélatineuses et élastiques.

Préparation des moules. — Les moules sur lesquels on dépose le métal, devant reproduire l'objet d'art, les soins que l'on apporte à leur préparation sont essentiels au succès de l'opération.

Quand on doit faire un moule, il faut examiner deux choses importantes :

1° Si l'objet à mouler est de dépouille facile ;

2° S'il n'est pas de dépouille facile, et s'il a certaines parties en ronde bosse.

Lorsque l'objet est de dépouille facile, comme les médailles, les planches gravées, etc., on l'emploie lui-même pour produire un moule en

privant sa surface de toute adhérence. Cette adhérence, du reste, n'est pas à craindre quand l'objet est bien décapé ; mais on peut, pour plus de sûreté, iodurer légèrement sa surface, comme si l'on voulait faire une épreuve daguerrienne, puis procéder au dépôt.

On obtient ainsi un moule ou *contre-épreuve* de l'objet. En déposant ensuite du cuivre sur ce moule, on reproduit le type primitif.

Les contre-épreuves des objets d'acier se font avec l'argent, et la reproduction du type avec le cuivre.

On peut aussi prendre les contre-épreuves des objets de dépouille facile avec des alliages fusibles, du plâtre, de la cire d'Espagne, de la gutta-percha, ou bien avec des lames de plomb qu'on presse fortement à la surface du type. Lorsque le moule n'est pas conducteur de l'électricité, il faut le *métalliser* légèrement à la surface.

Pour métalliser un moule, on se sert de plombagine bien pulvérisée et lavée qu'on applique au moyen de pinceaux et de brosses convenablement disposés pour cet usage.

Le moule est ensuite entouré d'un cercle de plomb mince destiné à établir une communication entre le pôle de la pile et la surface couverte de plombagine. Lorsqu'on opère avec des moules de plâtre, il faut les rendre imperméables aux liquides avant de les métalliser. Pour cela, on place le moule dans une assiette qui contient, soit de la cire pure en fusion, soit un mélange de cire et de colophane préalablement fondues. Ces substances doivent être en quantité suffisante pour recouvrir à peu près la moitié du moule.

On frotte alors le plâtre en tous sens avec le liquide, et, lorsqu'il est suffisamment imbibé, on le retire de l'assiette et on l'égoutte.

Le suif, la stéarine, le blanc de baleine, etc., peuvent également servir pour rendre les moules de plâtre imperméables.

La gutta-percha peut être employée avec avantage pour fabriquer les moules, à cause de la facilité avec laquelle on l'applique sur les divers contours des objets à reproduire.

Pour prendre l'empreinte d'un objet avec de la gutta-percha, on opère par pression ou par fusion.

Dans le premier cas, la gutta-percha, disposée en morceaux de moyenne dimension, est mise dans un vase contenant de l'eau chaude. Dès qu'elle est suffisamment ramollie, on la pétrit de manière à en exprimer l'eau et à former un pain de la grandeur de l'objet à mouler.

On pose ensuite ce pain sur le modèle, et le tout est placé entre les deux plateaux d'une presse au moyen de laquelle on force la matière à pénétrer dans les parties creuses de l'objet. Lorsque la gutta-percha est parfaitement refroidie, on enlève le moule et on le *métallise.*

Quand on veut employer la gutta-percha par fusion, il faut opérer de la manière suivante :

On entoure le modèle d'un cercle de carton, et l'on pose à sa surface des morceaux d'un mélange fait d'avance de gutta-percha 7 parties et d'huile de lin 1 partie.

Le tout est ensuite placé sur un poêle ou dans une étuve légèrement chauffée ; le mélange fond lentement et prend l'empreinte du type. Lorsque le refroidissement est complet, on sépare le moule du modèle, puis on le métallise.

Il arrive parfois que la conductibilité du moule n'est pas suffisante pour que tous les points de la surface soient soumis à l'influence du courant électrique. On peut remédier à cet inconvénient en entourant le médaillon de fils de cuivre très minces qui viennent le toucher sur les parties saillantes.

Le moule est ensuite coulé comme nous l'avons indiqué plus haut.

Lorsqu'il est complétement refroidi, on coupe les fils en dessous du médaillon et on les met en communication avec le conducteur de la pile. On obtient ainsi une empreinte à la surface de laquelle l'électricité arrive par un grand nombre de points, et dont la conductibilité est alors suffisante pour que la contre-épreuve se forme convenablement.

On se sert également de *gélatines composées* pour obtenir des empreintes d'une grande délicatesse. Mais ces moules nécessitent beaucoup de précautions pour les consolider et les préserver de l'action des acides. Aussi ne doit-on les employer que lorsque la nature des modèles rend impossible toute autre espèce de moulage.

Lorsque l'objet n'est pas de dépouille facile ou qu'il a quelque partie en ronde bosse, le moule doit être fait de divers morceaux qu'on soude ensemble après les avoir métallisés à l'intérieur.

On se sert de plâtre ou mieux de gutta-percha, parce que la flexibilité de cette matière permet quelquefois de retirer l'objet moulé même quand il n'est pas de dépouille facile.

Les moules, une fois obtenus, sont mis en communication avec le pôle négatif de la pile.

Lorsque le moule est métallique, on peut le souder par les bords au conducteur.

Si le moule n'est pas métallique, on pratique une ouverture dans son intérieur et l'on y introduit le conducteur de façon qu'il vienne toucher la surface rendue conductrice.

Quand un moule présente beaucoup d'aspérités, on attache au conducteur négatif des petits fils métalliques qui sont recourbés de manière à pouvoir entrer dans les parties les plus creuses, afin d'y déterminer le dépôt du métal.

On emploie à cet usage des fils de cuivre ou des fils de plomb. Ces derniers, par leur grande malléabilité, permettent les agencements les plus commodes, et peuvent se détacher plus facilement que les fils de

cuivre des parties avec lesquelles ils sont en contact, dès que leur présence est jugée inutile.

Quand les moules offrent une grande surface, on emploie plusieurs éléments de Daniell, qu'on réunit de manière à former une pile, afin d'avoir un courant énergique. Quelques opérateurs préfèrent cependant faire communiquer séparément chacun des couples avec les parties les plus creuses du moule.

Lorsque les conducteurs sont en rapport avec l'objet ou le moule, on procède à la *mise au bain*.

Dissolutions métalliques usitées en galvanoplastie.

On emploie généralement dans la galvanoplastie les dissolutions de cuivre, d'argent, d'or ou de platine. Mais comme les différents sels d'un même métal ne se décomposent pas avec une égale facilité sous l'influence du courant électrique, nous indiquerons ici les dissolutions métalliques dont on se sert avec le plus d'avantage.

Sels de cuivre. — Les sels de cuivre dont on peut faire usage sont le sulfate, l'azotate, le chlorure et l'acétate.

On donne toujours la préférence au sulfate, à cause de son prix peu élevé.

La dissolution doit être saturée à la température ordinaire, et rendue acide par l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique.

Nous donnons ici la composition d'un bain avec lequel on obtient de bons résultats, surtout quand on opère sur des substances non conductrices de l'électricité et métallisées avec de la plombagine :

Eau	2000
Sulfate de cuivre	500
Acide sulfurique	83

(M. Smée.)

L'azotate de cuivre se décompose sous l'influence d'un courant électrique très faible ; mais ce sel n'a pas encore été employé en grand à cause de son prix élevé.

Le chlorure et l'acétate de cuivre ne présentent aucun avantage sur les sels précédents.

Sels d'argent. — Les sels d'argent qui peuvent être employés en galvanoplastie sont l'azotate, le sulfate et surtout le cyanure double d'argent et de potassium dont nous avons parlé en traitant de l'argenture.

C'est ce dernier sel qui sert actuellement dans l'industrie. On opère dans des appareils composés dont l'électrode positive est d'argent.

Sels d'or. — On peut faire usage des dissolutions d'oxyde d'or dans la potasse ou dans la soude; mais on emploie surtout le cyanure d'or et de potassium.

On se sert encore dans ce cas de l'appareil composé et l'électrode est d'or.

M. Roseleur a obtenu des dépôts de platine en couches épaisses; mais son procédé est encore inconnu.

Alliages. — Le dépôt des alliages n'a pu être obtenu en couches épaisses, parce que les proportions des sels dissous changeant à tout moment autour des lames décomposantes, les proportions des métaux déposés varient aussi constamment.

Applications de la galvanoplastie.

La galvanoplastie, permettant d'opérer les reproductions les plus variées, a reçu de nombreuses applications. Ainsi on l'a employée à copier les cachets, les médailles, à reproduire des caractères d'imprimerie, des planches de cuivre unies ou gravées, des planches sur bois, des plaques de daguerréotype, des statues, des bas-reliefs, des moules obtenus sur les matières animales ou végétales, etc., etc.

Reproduction des cachets de cire. — Pour reproduire un cachet de cire, on métallise la surface du modèle en la frottant avec de la plombagine. On fait ensuite chauffer l'extrémité d'un fil métallique, et on l'introduit pendant qu'elle est chaude dans le bord du cachet, où elle se trouve fixée quand la cire est refroidie.

Ce fil doit servir à établir la communication entre le cachet et le pôle négatif de la pile. Le point d'insertion est recouvert de plombagine, et a pièce peut être mise au bain.

Reproduction des médailles et des monnaies. — Lorsqu'on veut reproduire des médailles ou des monnaies au moyen de la galvanoplastie, on peut opérer de trois manières différentes :

1° On agit directement sur la médaille que l'on veut reproduire, comme nous l'avons dit en parlant des moules.

2° On prend le moule de la pièce avec un alliage fusible qui donne le creux ; l'épreuve galvanoplastique reproduit le relief.

3° On prend le moule avec du plâtre ou de la gutta-percha que l'on métallise par le procédé ordinaire.

Quand on veut reproduire une médaille d'or par ces deux derniers procédés, il faut argenter ou dorer préalablement la surface du moule avant d'opérer le dépôt.

On doit éviter, pendant la mise au bain, que la moindre bulle d'air reste adhérente au moule, car ce serait assez pour gâter la copie.

Reproduction des objets d'airain et de laiton. — Après avoir enduit le

modèle d'une légère couche d'huile, on le moule avec du plâtre. Ce moule est rendu imperméable, puis métallisé, comme nous l'avons dit. On le met ensuite en communication avec le pôle négatif d'une pile dont le pôle positif est terminé par une électrode de cuivre, et l'on procède à la mise au bain.

Reproduction des caractères d'imprimerie (*électrotypie*). — On sait que les ouvrages dont le texte ne doit pas subir de corrections sont reproduits au moyen de planches stéréotypées. Cette opération s'exécute de la manière suivante :

On prend avec du plâtre le moule de la planche à stéréotyper ; puis, avec ce modèle, on produit une nouvelle planche métallique d'une seule pièce.

L'avantage de ce procédé est de remplacer les caractères mobiles par des caractères fixes, ce qui évite de nouvelles compositions.

On a proposé de produire ces planches stéréotypées au moyen de la galvanoplastie ; mais la modicité du prix de revient des planches obtenues par la méthode ordinaire les a fait préférer à celles qu'on produit par l'*électrotypie*.

Reproduction des planches unies et gravées. — On produit par la galvanoplastie des planches de cuivre unies qui sont d'un aussi bon usage que les planches d'acier. Le procédé qu'on emploie pour les obtenir est très simple.

On prend une plaque bien polie, et l'on soude au revers une lame métallique destinée à établir une communication entre la plaque et le pôle négatif de la pile.

Comme la température nécessaire pour opérer la soudure chasse l'air qui est adhérent à la surface de la plaque, il serait à craindre, si on la plongeait immédiatement dans le sulfate de cuivre, de ne pouvoir séparer la nouvelle planche du modèle.

Pour remédier à cet inconvénient, la plaque est abandonnée pendant vingt-quatre heures dans un endroit frais, ce qui lui permet de se revêtir d'une nouvelle couche d'air ; on peut alors procéder à la mise au bain, et l'opération continue comme il a été dit.

Une fois la planche produite, on la martèle et on la frotte avec du charbon pour lui donner le poli et l'élasticité nécessaires.

Pour reproduire les planches de cuivre gravées, on commence par en prendre l'empreinte au moyen de plâtre, de cire ou d'une lame de plomb. Le moule, une fois obtenu, est métallisé si sa nature l'exige, mis en communication avec le pôle négatif de la pile, et plongé dans la dissolution de sulfate de cuivre.

Dès que l'appareil est mis en activité, le dépôt de cuivre commence et forme au bout de quelque temps une plaque qui reproduit exactement toutes les finesses du type.

Il faut avoir soin, avant de tirer des épreuves avec cette planche, de détruire les rugosités qui se trouvent au revers.

Il peut arriver que la planche soit trop mince et manque de solidité. On soude alors à sa face postérieure une lame de fer ou d'étain ; mais, dans ce cas, il est à craindre que la dilatation inégale des deux métaux ne fasse courber la planche.

Les planches de cuivre gravées sont reproduites avec avantage de la manière suivante :

On prend un premier moule sur la planche elle-même, par dépôt électrique; on opère ensuite sur ce premier moule un second dépôt qui reproduit la planche primitive.

Pour que le cuivre soit dans un état convenable, il est nécessaire que le dépôt se fasse lentement et uniformément.

Reproduction des planches d'acier. — Les planches d'acier étant attaquées par les dissolutions ordinairement employées, de sulfate, d'azotate et de chlorure de cuivre, on a proposé d'opérer avec une dissolution ammoniacale de cuivre. Mais cette méthode n'a donné aucun résultat satisfaisant, parce que le cuivre qui se dépose sur l'acier s'enlève par écailles.

Divers autres procédés ont été indiqués, mais la méthode suivante paraît être la plus convenable :

On prend un premier moule de la planche gravée en déposant à sa surface une couche d'argent. Ce moule sert ensuite pour opérer un dépôt de cuivre qui reproduit exactement la planche d'acier gravée.

Reproduction des planches gravées sur bois. — Les planches gravées sur bois se reproduisent de la manière suivante :

On métallise avec de la plombagine la surface de la planche gravée ; on enduit ensuite d'une couche de graisse les bords et le revers, afin de la rendre complétement imperméable ; cela fait, la planche est mise en rapport avec la pile, et plongée dans un bain de sulfate de cuivre.

On obtient ainsi une contre-épreuve en relief qui sert ensuite à reproduire le type.

On peut aussi prendre l'empreinte de la gravure au moyen de cire ou de plâtre ; métalliser cette empreinte, et s'en servir comme il a été dit précédemment.

Reproduction des plaques daguerriennes. — Les plaques daguerriennes peuvent être reproduites par deux procédés différents :

Le premier procédé consiste à employer l'image elle-même comme moule pour déposer le cuivre.

On obtient une planche qui peut donner une image semblable à celle du modèle.

Le second procédé consiste à se servir de la plaque daguerrienne

comme électrode positive, en la plongeant dans une dissolution qui attaque l'argent sans altérer le mercure.

L'appareil est très simple :

Deux cavités sont creusées dans un morceau de bois à $0^{m},005$ d'intervalle.

On met la plaque daguerrienne dans l'une de ces cavités, et une lame de platine de même dimension dans l'autre.

La plaque daguerrienne doit avoir le dos et les bords recouverts de gomme-laque que l'on gratte en un point pour établir le contact.

Cela fait, la pièce de bois et les deux plaques sont plongées dans un vase de terre qui contient de l'acide chlorhydrique étendu du tiers de son volume d'eau. On établit la communication entre les deux plaques et la pile, au moyen de fils de platine, et l'on fait agir le courant électrique pendant 30 secondes.

Au bout de ce temps, la plaque daguerrienne est lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, ce qui permet d'apercevoir un dessin produit par la couche d'oxychlorure qui s'est formée. Ce dessin est lavé avec du coton imbibé d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ait disparu, et la plaque est séchée avec soin.

On peut alors s'en servir pour tirer des épreuves du dessin original.

De la gravure en relief sur cuivre. — On peut graver sur cuivre au moyen de la galvanoplastie.

Deux procédés ont été indiqués pour atteindre ce but. Le premier consiste à recouvrir d'une couche de cuivre une planche préparée comme pour la gravure ordinaire ; on dessine sur cette planche avec un burin, en ayant soin de mettre le cuivre à nu dans les entailles. La plaque est ensuite plongée dans de l'acide azotique étendu de trois fois son volume d'eau, pour décaper les parties métalliques. On l'introduit alors dans une dissolution de sulfate de cuivre ; on fait agir le courant électrique et l'on obtient une planche en relief qui peut donner des épreuves.

Dans le second procédé, après avoir tracé un dessin dans le vernis qui recouvre la planche, on la met en communication avec le pôle positif de la pile. Le pôle négatif est mis en rapport avec une plaque de cuivre de même grandeur. Les deux plaques sont ensuite plongées dans une dissolution de sulfate de cuivre; la décomposition commence, le cuivre se dépose sur la plaque négative, tandis que l'oxygène et l'acide sulfurique se portent sur la planche à graver, dont le métal se dissout dans les endroits où le vernis a été enlevé.

En opérant par ce procédé, on évite les vapeurs acides qui se dégagent quand on soumet, comme dans la première méthode, la planche à l'action de l'acide azotique.

On a une plus grande uniformité d'action, les traits sont plus fins et plus nets ; enfin aucun dégagement de gaz n'ayant lieu, il est moins à

craindre que des bulles adhèrent à la surface du métal et produisent une inégalité dans l'action de l'acide.

Reproduction des peintures et des dessins dans le genre de la gravure au lavis. — On a proposé de se servir de la galvanoplastie pour produire des planches pouvant donner directement des épreuves de tableaux et de dessins faits dans le genre de la gravure au lavis.

Ces planches s'obtiennent de la manière suivante :

On dessine et on lave au pinceau sur une planche d'argent avec une couleur transparente les objets que l'on veut reproduire. Dans les dessins de cette espèce, les ombres doivent être représentées par les couches de couleur les plus épaisses, les demi-teintes par les couches d'une moindre épaisseur, et les lumières par l'absence de toute couleur. Ce dessin est ensuite recouvert d'une couche de cuivre assez résistante, qui reproduit en creux les ombres les plus noires. Si l'on remplit ensuite ces creux avec de la couleur, on peut tirer des épreuves semblables au modèle.

Reproduction des statues. — Pour reproduire des statues de cuivre, on fait un moule de plâtre que l'on revêt intérieurement avec de la plombagine en poudre ; on plonge le moule dans la dissolution de cuivre, et l'on fait passer le courant électrique ; lorsque la couche est assez épaisse, on enlève le moule, qui laisse le cuivre en relief.

Les premières statues de cuivre obtenues par cette méthode s'altéraient plus facilement que celles qui sont faites avec du cuivre fondu, parce que le métal déposé par les procédés électriques était poreux et s'oxydait rapidement.

Aujourd'hui cet inconvénient n'est plus à craindre, car on est parvenu à donner au cuivre galvanoplastique une densité et une dureté égales à celles du cuivre rouge fondu.

Dépôt d'une couche de cuivre sur des statuettes de plâtre, des fruits, etc. — Pour recouvrir des statuettes, des fruits, etc., d'une couche de cuivre, on commence par métalliser la surface de ces objets avec de la plombagine. On les met ensuite en communication avec le pôle négatif de la pile, puis on procède à la mise au bain.

Si l'on opère sur des fruits, on fait adhérer la plombagine au moyen d'un vernis ; on enfonce ensuite vers la queue une petite épingle qui sert à établir une communication entre le fruit et le pôle négatif de la pile, et l'on met au bain.

De l'impression en relief. — MM. L. Auer et Woring ont obtenu dans ces derniers temps, par un procédé galvanoplastique très simple, des planches de cuivre qui peuvent à l'impression reproduire les contours des objets d'un relief peu prononcé.

On place le modèle à reproduire entre une plaque de cuivre et une lame de plomb. On fait ensuite passer le tout entre deux cylindres. La pression considérable que subit l'objet et le peu de dureté du plomb

déterminent la formation d'une empreinte sur ce métal. Si alors on encre en couleur les différentes parties de l'empreinte, la planche de plomb peut donner à l'impression des copies colorées du modèle. Mais à cause de l'extrême souplesse du plomb, ces planches ne peuvent fournir qu'un petit nombre d'épreuves.

On a donc cherché à les reproduire au moyen de la galvanoplastie; pour cela, on s'est servi de la lame de plomb comme d'un moule, et l'on a pu préparer des planches de cuivre en relief et en creux qui ont donné à l'impression des copies exactes de plantes et d'étoffes.

Si le type que l'on veut copier est très précieux, comme la pression considérable à laquelle on le soumet pourrait en détériorer les parties délicates, il est préférable d'opérer de la manière suivante :

L'objet est enduit d'une légère couche de *gutta-percha* qu'on recouvre ensuite d'argent pour la rendre conductrice. Cela fait, on en tire un *fac-simile* de cuivre qui peut être employé comme matrice et donner beaucoup d'épreuves.

Pour reproduire les dessins formés sur les agates ou les fossiles qu'on trouve incrustés dans les pierres, on verse à la surface du type une certaine quantité d'acide azotique, qui en corrode inégalement les différentes parties, et forme des aspérités. On prend ensuite l'empreinte de ces aspérités au moyen de la galvanoplastie, et l'on obtient une planche qui peut donner un grand nombre d'épreuves.

Lorsqu'on veut reproduire une dentelle, on imbibe l'original d'une dissolution alcoolique de térébenthine de Venise. On le place ensuite, comme nous l'avons dit plus haut, entre une planche de cuivre et une lame de plomb, qu'on soumet à une pression considérable. Il se forme une empreinte sur le plomb, et cette empreinte est reproduite au moyen de la galvanoplastie.

Il est probable que dans un avenir peu éloigné, en mettant en usage les procédés indiqués par M. Becquerel, on parviendra à déposer, par les courants électriques, des métaux tels que le magnésium, l'aluminium, etc., au lieu de cuivre, d'argent et d'or. M. Becquerel a proposé aussi d'appliquer la galvanoplastie à l'extraction des métaux précieux.

PROCÉDÉS

DE DORURE ET D'ARGENTURE.

L'or a été employé de tout temps, à cause de son inaltérabilité et de son vif éclat, pour la décoration des édifices, des habitations et de tous les objets de luxe. On dore le marbre, la pierre, la porcelaine, le verre, le bois, le plâtre, le carton, le papier, le cuir, les métaux usuels, l'argent, le cuivre, le fer, l'étain, le zinc et leurs alliages, tels que le bronze, le laiton et le maillechort.

Nous décrirons succinctement les divers procédés de dorure.

Dans la dorure sur verre et sur porcelaine, on emploie l'or en poudre fine broyé avec de l'essence de térébenthine et un *fondant* qui est le sous-azotate de bismuth : on l'applique le plus souvent au pinceau, à la manière des couleurs, et quelquefois par voie d'impression; on passe ensuite la pièce dorée à un feu de moufle.

On dore le bois, le plâtre, la pierre, les statues, les grilles, les balcons, etc., en appliquant l'or en feuilles sur les objets à dorer, préalablement recouverts de plusieurs couches d'*impression*, c'est-à-dire d'huile de lin lithargyrée mélangée à de la céruse et à de l'essence de térébenthine, et d'une couche d'un *mordant* qui consiste en huile de lin siccative, additionnée d'un peu de vernis au copal dur. On passe ensuite un vernis à l'esprit-de-vin sur la couche d'or.

Pour dorer le marbre, on se dispense de mettre les couches d'impression; on le lessive, on applique à sa surface une couche de vernis gras, puis une couche de mordant, et ensuite les feuilles d'or.

Le mordant que l'on emploie pour dorer le cuir, pour imprimer des lettres d'or sur la couverture des livres, etc., se fait avec du blanc d'œuf; on fixe l'or en feuilles en faisant chauffer les fers d'impression, afin de coaguler l'albumine qui sert de mordant.

Pour appliquer l'or sur les métaux, on emploie trois méthodes que nous examinerons successivement :

1° La dorure au mercure;

2° La dorure par immersion ou au trempé;

3° La dorure galvanique.

DORURE AU MERCURE.

Ce procédé de dorure, connu des anciens, a été décrit par Pline le naturaliste. Il consiste à recouvrir les pièces que l'on veut dorer d'un amalgame d'or, de manière à former un amalgame double avec le métal même de ces pièces; on chauffe pour volatiliser le mercure, et il reste à la sur-

face des pièces une couche mince d'un alliage d'or et du métal sous-jacent. Ce procédé n'est applicable qu'aux métaux qui se laissent attaquer par le mercure, et qui résistent, sans entrer en fusion, à la température de son ébullition. On l'emploie pour dorer l'argent et le cuivre, et surtout le laiton et le bronze.

Cependant, depuis Boyle, qui a imaginé de revêtir préalablement le fer d'une couche mince de cuivre en le trempant dans une dissolution chaude de sulfate de cuivre, on a quelquefois doré au mercure des objets de fer ou d'acier.

La dorure que l'on exécute le plus souvent est celle du bronze.

L'amalgame que l'on emploie est composé d'environ 33 parties de mercure et 67 parties d'or.

Les pièces, avant d'être soumises à la dorure, doivent être successivement *recuites*, *dérochées* et *décapées*.

Le *recuit*, qui a pour but de décomposer les matières grasses dont les pièces sont toujours imprégnées en sortant des mains de l'ouvrier, s'opère dans des espèces de moufles cylindriques construits avec des briques : un grillage de fer, placé à une certaine distance des briques, maintient le charbon, et laisse intérieurement un espace vide où l'on suspend les objets à dorer.

Pendant le recuit, les pièces se recouvrent d'une couche d'oxyde que l'on enlève en les plongeant, lorsqu'elles sont encore chaudes, dans de l'acide sulfurique très étendu : cette opération se nomme *dérochage*.

Au sortir du bain d'acide sulfurique, les pièces sont encore irisées ; on les soumet alors au *décapage*. Cette opération consiste à plonger rapidement les pièces dans de l'acide azotique contenant une petite quantité d'acide sulfurique dans lequel on a jeté un peu de chlorure de sodium. Les pièces sont alors lavées à grande eau et séchées dans de la sciure de bois chaude ; on les soumet ensuite à la dorure.

Pour que la couche d'or adhère au cuivre, on doit recouvrir la pièce d'une dissolution d'azotate de mercure qui, se trouvant réduit par le cuivre, produit une couche de mercure qui s'amalgame. A cet effet, l'ouvrier plonge dans la dissolution mercurielle un *gratte-bosse* (espèce de brosse ou de pinceau fait avec des fils de cuivre assez fins), et le passe sur l'objet à dorer ; il prend ensuite de l'amalgame d'or avec le gratte-bosse, et l'applique sur le bronze. Lorsqu'il juge que la couche d'amalgame est assez épaisse, il lave la pièce et la soumet à l'action du feu, qui volatilise le mercure en laissant une couche d'or adhérente au cuivre.

La volatilisation du mercure doit s'effectuer lentement ; pendant cette opération, l'ouvrier a soin de retirer de temps en temps la pièce du feu, et de la frapper avec une brosse, afin d'étendre l'amalgame uniformément. Quand cette opération est terminée, la pièce est lavée et ensuite fortement frottée avec un gratte-bosse trempé dans du vinaigre.

On procède alors à la *mise en couleur :* cette opération a pour objet de donner aux pièces les différents aspects que réclame le commerce.

Lorsque toute la surface de la pièce doit être entièrement brillante, on la polit avec un *brunissoir*. Cet instrument consiste en une dent de loup ou de chien, et plus souvent en un morceau d'hématite monté sur un manche. On lave ensuite la pièce et on la sèche avec soin.

Le mercure, en se volatilisant, ne laisse pas l'or à la surface du cuivre sous la forme d'une couche brillante et continue ; le métal présente au contraire une multitude de petites aspérités qui produisent l'état *mat*. En brunissant les pièces dans certaines parties, on obtient des effets heureux par le mélange du mat et du brillant. Les parties mates sont réservées au moyen d'une *épargne* étendue au pinceau, et qui consiste en un mélange de blanc d'Espagne, de cassonade et de gomme. Après le brunissage, on enlève l'épargne, d'abord par une calcination qui la carbonise, et ensuite en chauffant de nouveau la pièce recouverte d'un mélange de 10 parties de sel marin, 25 parties d'azotate de potasse et 35 parties d'alun; on chauffe jusqu'à ce que la couche saline entre en fusion.

On plonge enfin la pièce dans l'eau froide, et on la passe dans de l'acide azotique faible.

Pour donner à l'or l'aspect de l'*or moulu,* on frotte légèrement la pièce avec le gratte-bosse, et on la chauffe à une température moins élevée que pour donner le mat. La pièce étant un peu refroidie, on étend à sa surface avec un pinceau un mélange de sel marin, d'alun et d'oxyde de fer, en ayant soin de ne pas toucher aux parties brunies. On la chauffe ensuite sur des charbons ardents jusqu'à ce qu'elle commence à brunir, et on la plonge dans un bain d'acide azotique faible.

Pour donner à un bronze la teinte d'*or rouge*, on suspend la pièce par un fil de fer, dans une composition connue sous le nom de *cire des doreurs*, et formée de cire jaune, d'ocre rouge, de vert-de-gris et d'alun.

On l'expose ensuite à un feu vif, et on la passe dans du vinaigre ou de l'acide azotique étendu ; enfin on la sèche avec soin.

Dans la dorure au mercure, la quantité d'or que l'on fixe sur les pièces par décimètre carré est de $0^{gr},260$ au plus et $0^{gr},042$ au moins.

DORURE PAR IMMERSION OU AU TREMPÉ.

Ce procédé consiste à plonger pendant quelques instants les objets convenablement préparés dans une dissolution d'or, d'où on les retire complétement dorés.

Dans le courant du dernier siècle, Baumé avait employé une dissolution de perchlorure d'or pour dorer le cuivre et le fer, et particulièrement les pièces d'horlogerie; mais cette méthode n'eut aucun succès à cause

de l'imperfection de la dorure, qui était due à l'état acide de la liqueur employée.

En 1836, M. Elkington substitua à la dissolution acide une dissolution alcaline d'or ; à dater de cette époque, les procédés de dorure ont subi une véritable révolution.

La dorure par immersion comprend quatre opérations distinctes :

1° La préparation du bain ;

2° La préparation des bijoux ;

3° La dorure ;

4° La mise en couleur.

1° Préparation du bain.

On dissout 100 grammes d'or laminé dans une eau régale composée de 250 grammes d'acide azotique pur à 36°, 250 grammes d'acide chlorhydrique également pur, et 250 grammes d'eau distillée.

On fait chauffer 20 litres d'eau dans une marmite de fonte, dorée intérieurement par les opérations précédentes, et l'on y ajoute 3 kilogrammes de bicarbonate de potasse. On jette également, mais par petites portions, 3 kilogrammes de ce sel dans la dissolution de chlorure d'or qui a été mise dans une capsule de porcelaine.

Il se fait une vive effervescence; on verse ensuite la liqueur dans la marmite de fonte. On fait bouillir la dissolution pendant deux heures, en ayant soin de remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore; le bain est alors prêt pour la dorure.

Dans ce bain, le bicarbonate de potasse peut être remplacé par d'autres sels de potasse ou de soude à réaction alcaline, tels que les cyanures, les phosphates, les pyrophosphates et les borates; il faut seulement varier les proportions et employer le bain à un état de concentration convenable.

L'emploi des pyrophosphates a été indiqué pour la première fois par MM. Roseleur et Lanaux.

2° Préparation des bijoux.

Les bijoux, avant d'être dorés, doivent être soumis au *recuit*, au *dérochage*, au *décapage* et au *ravivage*.

Le ravivage a pour but de raviver les surfaces métalliques qui, depuis le décapage, se sont légèrement ternies au contact de l'air. Cette opération se fait au moment même où l'on opère la dorure, en passant les pièces dans un mélange de sel marin et d'acides sulfurique et azotique étendus.

Les proportions suivantes sont celles que l'on emploie le plus ordinairement : 40 parties d'acide sulfurique à 60°, 40 parties d'acide azotique

à 36°, 1 partie de sel marin. Le mélange doit être fait plusieurs heures avant d'être employé.

L'aspect brillant ou mat des bijoux, dans la dorure au trempé, dépend du mode de décapage auquel les pièces ont été soumises.

Le *brillant* se prépare en opérant comme nous venons de l'indiquer ; pour obtenir le *mat*, il faut plonger les bijoux déjà décapés dans une liqueur formée de parties égales d'acide azotique et d'acide sulfurique, et contenant en outre une certaine quantité de sulfate de zinc.

Les bijoux, en sortant de ce bain, sont lavés et séchés dans de la sciure de bois chaude; ils conservent leur aspect mat après la dorure, pourvu que l'on fasse le ravivage très rapidement, sans laisser les acides mordre fortement sur les pièces.

Quelquefois le ravivage n'est pas assez parfait pour que la dorure soit suffisamment belle, ou bien le bain ne donne pas aux bijoux le ton d'or que l'on exige dans le commerce. Ce cas se présente surtout quand le bain aurifère a servi depuis longtemps, et particulièrement quand on y a ajouté un acide.

On corrige alors le ton de la dorure par une immersion préalable des bijoux dans une dissolution étendue d'azotate de mercure. Cette immersion se fait aussi quelquefois après le dépôt d'une première couche d'or, de manière à pouvoir augmenter l'épaisseur de la dorure.

3° Dorure.

Pour opérer la dorure, on dispose à droite de la marmite renfermant le bain aurifère, une terrine contenant la liqueur à raviver, deux terrines d'eau, et au besoin une terrine contenant une dissolution d'azotate de mercure et une nouvelle terrine d'eau ; à gauche de la marmite, on place deux ou trois terrines d'eau.

L'ouvrier doreur prend alors les objets à dorer, les enfile dans un crochet, les plonge successivement dans la terrine à raviver, dans les terrines d'eau, au besoin dans la terrine à azotate de mercure, et ensuite dans le bain à dorer ; il les laisse environ une demi-minute dans le bain aurifère ; au bout de ce temps, l'épaisseur de la couche d'or n'augmente plus (1).

L'ouvrier passe enfin les pièces dans les terrines de gauche qui contiennent de l'eau, et les fait sécher dans de la sciure de bois chaude.

Le bain laisse déposer, pendant l'ébullition et surtout pendant l'opération de la dorure, un précipité noir dont on se débarrasse par décantation quand il est devenu trop abondant.

Ce dépôt est formé de carbonate de chaux, de carbonate de cuivre hydraté, de pourpre de Cassius, de chlorure de potassium; le pourpre

(1) L'or déposé sur les métaux par la méthode du trempé ne s'élève jamais au-dessus de 45 milligrammes par décimètre carré.

de Cassius provient de l'étain qui entre toujours dans les soudures des bijoux que l'on dore ; le précipité de carbonate de chaux ne se forme pas pendant l'ébullition, quand on a soin d'employer, pour composer le bain, de l'eau qui ne contient pas de sels de chaux. (M. Barral.)

4° Mise en couleur.

L'opération appelée *mise en couleur* a pour but de donner à l'or plus de brillant et d'éclat.

Pour mettre en couleur, on plonge les objets déjà dorés dans une dissolution composée de 6 parties de nitre, 2 parties de sulfate de fer, et 1 partie de sulfate de zinc. On fait ensuite sécher les objets sur un feu clair, et on les plonge de nouveau dans l'eau.

Usages.

Le procédé de dorure au trempé qui vient d'être décrit ne s'applique bien jusqu'à présent qu'aux objets *estampés*, c'est-à-dire à ceux qui sont faits avec du cuivre laminé et façonné à la presse ou au balancier.

Les *fontes de cuivre* ne prennent pas une dorure d'un ton commercial. La dorure au trempé ne présente pas la solidité de la dorure au mercure ; mais dans la plupart des cas, cette solidité est suffisante, surtout pour les petites pièces et pour toutes celles qui doivent être livrées au commerce à un prix très bas.

Par cette nouvelle méthode, la dorure d'un kilogramme de cuivre ne coûte que 18 à 20 francs ; par l'ancien procédé, elle coûtait souvent jusqu'à 120 francs pour les cuivres estampés ; de plus, lorsque les pièces étaient minces et délicates, elles résistaient difficilement à l'action du mercure.

Il existe dans le commerce des objets dorés, soit par immersion, soit au moyen de l'amalgame d'or ; il est donc utile de pouvoir distinguer le mode de dorure qui a été employé, puisque la solidité de la dorure n'est pas, comme nous l'avons dit, la même dans les deux cas.

Le procédé suivant permet de reconnaître facilement par quelle méthode la dorure a été appliquée.

On fait dissoudre lentement les pièces à essayer dans l'acide azotique étendu ; le cuivre entre en dissolution et laisse une pellicule qui conserve la forme de l'objet. Lorsque les objets ont été dorés au mercure, la pellicule d'or est toujours noire sur la partie qui se trouvait en contact avec le cuivre ; pour les objets dorés au trempé, la pellicule est brillante des deux côtés. Cette différence est due à la présence d'un alliage d'or et de cuivre formé à la surface des pièces dans la dorure au mercure, tandis que dans la dorure au trempé il se fait une simple superposition d'une couche d'or sur le cuivre sous-jacent.

Pendant longtemps, la dorure au trempé n'a été appliquée qu'aux

bijoux de cuivre; l'argent, le platine, le maillechort, immergés dans le bain, ne prenaient pas d'or. En mettant des pièces d'argent, de platine ou de maillechort en contact avec des fils de cuivre ou de zinc, on peut obtenir une dorure dont l'épaisseur augmente avec le temps de l'immersion; ce fait rentre dans les phénomènes de précipitations métalliques en présence de deux métaux pouvant former un couple voltaïque.

(M. Barral.)

Théorie de la dorure au trempé.

M. Dumas, dans son rapport fait à l'Académie des sciences sur les procédés de dorure de MM. Elkington et de Ruolz, a admis que, pendant l'ébullition du bain de bicarbonate de potasse aurifère, le perchlorure d'or se change en protochlorure.

On a pensé d'abord que cette transformation avait lieu sous l'influence des matières organiques contenues dans la liqueur.

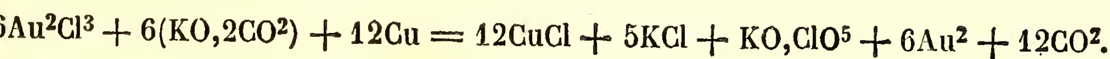
Les substances organiques dans la pratique de l'art de la dorure étant plutôt nuisibles qu'utiles, on a dû rechercher si la réduction du chlorure d'or à l'état de protochlorure n'était pas due à une autre cause.

M. Barral a cherché à éclaircir cette question par l'expérience. Il a déterminé d'abord dans quel rapport le cuivre remplace l'or dans le bain Elkington; il a vu que pour 2 équivalents d'or qui se déposent, 2 équivalents de cuivre entrent constamment en dissolution; il a reconnu, de plus, que les bains qui ont servi contiennent toujours une certaine quantité de chlorate de potasse.

Il semble résulter de ces observations, que par une ébullition avec le bicarbonate de potasse, et en présence du cuivre, le perchlorure d'or doit perdre d'abord une partie de son chlore; autrement, les bijoux trempés produiraient, en réagissant sur le perchlorure d'or, 3 équivalents de deutochlorure de cuivre en précipitant 2 équivalents d'or, d'après la formule suivante : $Au^2Cl^3 + 3Cu = Au^2 + 3CuCl$.

L'expérience prouve que la réaction se fait dans les rapports suivants : $Au^2Cl^3 + 2Cu = Au^2 + 2CuCl + Cl$.

La présence du chlorate de potasse dans les liqueurs, après la dorure, permet de croire que le troisième équivalent de chlore du perchlorure d'or est absorbé par le bicarbonate de potasse, de telle sorte que l'opération de la dorure au trempé pourrait être représentée par l'équation suivante :



$$6Au^2Cl^3 + 6(KO,2CO^2) + 12Cu = 12CuCl + 5KCl + KO,ClO^5 + 6Au^2 + 12CO^2.$$

Dans cette réaction il se produirait donc du chlorure de potassium et du chlorate de potasse; il se dégagerait en outre de l'acide carbonique (ce qui a lieu en effet); l'or et le cuivre se remplaceraient équivalent à équivalent.

DORURE GALVANIQUE.

Les procédés de dorure galvanique permettent de précipiter sur un métal commun, en couches continues, adhérentes, inséparables et aussi épaisses qu'on le désire, non seulement de l'or, mais encore de l'argent, du platine, du cuivre, du zinc, du plomb, du fer, etc.

Pour résoudre ce problème si intéressant pour l'industrie, il suffit de dissoudre les métaux à précipiter dans des agents convenables, de plonger dans la dissolution le métal destiné à être recouvert, et de se servir de l'électricité développée par la pile, comme agent de précipitation.

Brugnatelli, dès 1830, a essayé de dorer l'argent en décomposant par la pile de l'ammoniure d'or; au commencement de 1840, M. de La Rive chercha à dorer par la pile en se servant du chlorure d'or.

MM. Perrot, Bœttger, Smee, etc., s'occupèrent de la même question; enfin, M. Elkington ouvrit le premier une voie nouvelle à cette industrie, en employant les sels doubles d'or et de potasse ou de soude.

M. de Ruolz et plusieurs autres chimistes ont ajouté l'emploi de diverses liqueurs aurifères à celui de la dissolution de M. Elkington.

Les procédés de dorure galvanique permettent de recouvrir d'or tous les métaux, mais ils exigent quelques préparations préalables qui varient avec la nature du métal sous-jacent.

Pour les bijoux de cuivre et les bronzes, on a recours au recuit, au dérochage et au décapage que nous avons déjà décrits, en parlant de la dorure au mercure et de la dorure au trempé; la dorure galvanique n'exige pas de ravivage.

Les objets d'argent sont recuits et dérochés comme ceux de cuivre; ils sont ensuite frottés avec du blanc d'Espagne et de l'eau acidulée par du vinaigre et de l'acide azotique.

Le maillechort est recuit, déroché et décapé comme le cuivre.

Le fer et l'acier polis sont d'abord dépouillés, par un lessivage dans de la potasse, des matières grasses qui adhèrent à leur surface; ils sont ensuite décapés deux fois dans de l'acide azotique et lavés à l'eau pure. On enlève les parties noires qui les recouvrent, et qui consistent surtout en charbon mis à nu par l'action de l'acide azotique, en les frottant fortement avec de l'argile qui a été calcinée, puis pilée et tamisée très fin. Pendant longtemps on a *cuivré* préalablement le fer et l'acier, afin de pouvoir le recouvrir d'une couche d'or adhérente; on a reconnu depuis que l'on peut dorer directement le fer en employant un courant électrique énergique.

Pour obtenir le mat, on soumet les bijoux de cuivre à l'action des acides mélangés, comme dans le procédé de la dorure au trempé; le plus

souvent on donne le mat, après le dépôt métallique, par les procédés usités dans la dorure au mercure.

On ne met en couleur que les menus bijoux de cuivre ; pour tous les autres objets, on se contente de gratte-bosser et de brunir après lavage et dessiccation complète dans de la sciure de bois chaude.

Lorsque l'on a déposé une couche d'or un peu épaisse, l'aspect brillant du métal sous-jacent n'apparaît plus, et on ne le reproduit qu'en employant les moyens mécaniques usités dans l'orfévrerie.

Les piles employées d'abord dans l'industrie, pour la décomposition des liqueurs propres à la dorure, à l'argenture, et même à la galvanoplastie, étaient construites comme celle de Wollaston ; les zincs étaient amalgamés. Ces piles se composent d'un seau ou *tonnelet* de bois mastiqué, dans lequel on place deux cylindres concentriques de zinc amalgamé et de cuivre qui ne se touchent pas. Nous donnons (pl. XXVI, fig. 2) le plan et la coupe d'un élément :

A Épaisseur du bois du tonnelet.

a Distance de la paroi intérieure du tonnelet à la paroi extérieure du cylindre de cuivre.

B Distance de la paroi intérieure du cylindre de cuivre à la paroi extérieure du cylindre de zinc amalgamé.

b Épaisseur du cylindre de zinc.

C Épaisseur du cylindre de cuivre.

d Ouverture pratiquée dans toute la longueur du cylindre de zinc.

D Coins de bois pour maintenir les cylindres à distance.

E Cercles de fer.

Le tonnelet contient 8 1/2 litres d'eau acidulée par le huitième de son volume d'acide sulfurique, de manière que la liqueur marque 14° au pèse-acide.

Ces piles sont actuellement remplacées par des piles de Bunsen.

Pour que les dissolutions métalliques que l'on décompose par le courant électrique conservent toujours la même quantité du métal à déposer, on a soin de suspendre dans le bain et d'attacher au pôle positif de la pile des électrodes solubles, c'est-à-dire des lames de métal qui se dissolvent à mesure que le métal en dissolution se fixe au pôle négatif sur l'objet à recouvrir.

Le bain à dorer est mis dans une grande cuve de bois convenablement mastiquée (pl. XXVI, fig. 3 et 4). Au-dessus du bain, se trouvent des tiges de cuivre rouge dorées qui traversent la cuve dans toute sa longueur ; l'une de ces tiges communique avec le pôle positif, l'autre avec le pôle négatif.

La tige métallique, mise en relation avec le pôle positif, supporte des lames d'or ; l'autre tige supporte, au moyen d'une tige de bois, les tringles auxquelles on suspend les divers objets que l'on veut dorer.

Le nombre des éléments qu'il faut employer est en rapport avec la surface des pièces sur lesquelles le dépôt doit se faire; l'habitude seule indique à l'ouvrier quand le courant est d'une énergie convenable.

Les bains que l'on emploie pour la dorure ou l'argenture ne doivent pas contenir un excès d'acide qui réagirait sur le métal à recouvrir, et surtout sur le cuivre, et s'opposerait à la formation d'un dépôt d'or en couches continues.

Le bain que l'on emploie le plus ordinairement pour dorer se fait en dissolvant 100 grammes d'or dans l'eau régale; on précipite l'or par le cyanure de potassium ; on décante, et l'on redissout le précipité dans une quantité convenable de cyanure de potassium (il en faut environ 750 grammes); on étend d'eau la liqueur de manière à en former dix litres : ce bain sert pour la dorure à froid.

Dans la dorure des bronzes, on trouve de l'avantage à opérer à une température d'environ 75° ; le bain a la même composition que le précédent, mais on l'étend de telle sorte qu'il n'y ait que 6 grammes d'or par litre de dissolution ; on met donc 16 litres d'eau pour 100 grammes d'or et 750 grammes de cyanure de potassium.

La composition de la liqueur employée pour les bains d'or peut être variée d'un grand nombre de manières, en substituant au cyanure de potassium le cyanoferrure, le chlorure de sodium ou de potassium avec addition de potasse, l'iodure de potassium rendu alcalin, l'hyposulfite ou le sulfite de soude, etc.

Il résulte des expériences consignées dans le rapport de M. Dumas, que le dépôt de l'or est régulier, et qu'il est exactement proportionnel au temps de l'immersion; ce qui permet de juger de l'épaisseur de la dorure par la durée de l'opération.

Toutefois, comme la quantité d'or qui se dépose pendant chaque unité de temps dépend de l'intensité du courant électrique qui peut elle-même varier, il faut, pour connaître la quantité du métal déposé, avoir recours à deux pesées faites avec une balance sensible, l'une avant, l'autre après l'immersion.

Le procédé de dorure galvanique permet d'opérer facilement des réserves, et convient par conséquent, mieux que tous les autres procédés de dorure, à l'ornementation et au mélange de différents tons d'or, d'argent, de platine, etc. Ce procédé est du reste le seul qui permette d'augmenter indéfiniment et à volonté l'épaisseur des couches d'or sur les parties qui, devant être soumises à un frottement plus considérable, exigent plus de solidité.

ARGENTURE.

Jusqu'à l'époque où M. Elkington a fait connaître ses procédés d'argenture, on ne savait argenter que le cuivre ou le laiton, par les pro-

cédés de l'*argenture à la feuille*, de l'*argenture au pouce* ou *du bouillitoire.*

Pour argenter à la feuille, on appliquait avec le brunissoir la feuille d'argent battue sur la surface métallique préalablement couverte de hachures et bien décapée, et l'on augmentait l'adhérence par l'action d'une chaleur voisine du rouge.

Dans le procédé d'argenture au pouce, on étendait avec les doigts, et en frottant sur les objets, une poudre composée de 1 partie d'argent en poudre, 2 parties de sel marin, et 2 parties de crème de tartre; on lessivait ensuite et l'on faisait sécher.

Pour argenter ou plutôt pour *blanchir* par le bouillitoire, on jetait dans de l'eau bouillante quelques pincées d'un mélange formé de 2 parties de chlorure d'argent, 72 parties de sel marin, 72 parties de sulfate de zinc, 1 partie d'acide arsénieux, et 1 partie de nitre ; on immergeait ensuite les pièces dans cette liqueur pendant quelque temps.

M. Elkington a d'abord facilité l'emploi de cette recette en y ajoutant un peu de bichlorure de mercure : c'est par cette méthode que l'on blanchit encore aujourd'hui les boucles de bretelles, les bouts de parapluies, les boutons, etc.

En 1840, M. Elkington proposa l'emploi du cyanure de potassium comme dissolvant du chlorure d'argent, et mit l'argenture du *bouillitoire* au niveau de la dorure par immersion; en se servant plus tard de la pile pour augmenter l'épaisseur de la couche d'argent déposée, et pour argenter sur tous les métaux, il a créé une industrie nouvelle qui aujourd'hui a pris une importance au moins égale à celle de la dorure.

La préparation des pièces pour l'argenture galvanique et l'opération elle-même de l'argenture sont exactement les mêmes que celles qui ont été décrites pour la dorure ; la dissolution seule est différente.

La liqueur que l'on emploie se compose d'une dissolution de 100 grammes d'argent dans l'acide azotique. Cette dissolution est précipitée par le cyanure de potassium ; on décante et l'on redissout le précipité dans une dissolution contenant 500 grammes de cyanoferrure de potassium calciné ; on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour former 5 litres : chaque litre de liqueur contient par conséquent 5 grammes d'argent. On opère à froid.

On peut employer encore, pour dissoudre le composé d'argent insoluble (chlorure, iodure, oxalate, carbonate, etc.), soit le cyanure simple de potassium ou de sodium, soit l'hyposulfite de soude, soit même le sulfite de soude, etc., de manière à former un sel double d'argent et de soude ou de potasse. MM. Roseleur et Lanaux se servent de préférence du sulfite de soude dans leur procédé d'argenture.

L'emploi du cyanure de potassium présentait un inconvénient grave que l'on est parvenu à éviter depuis quelque temps. Il se formait, par suite de la décomposition de la liqueur, une assez grande quantité de

carbonate de potasse qui présentait une certaine résistance au passage du courant électrique, et forçait à augmenter considérablement l'énergie de la pile. On a proposé de remplacer le cyanure de potassium par du cyanure de calcium, qui, en se décomposant, produit du carbonate de chaux insoluble, et permet d'employer des courants constants et de prolonger la durée des bains d'argent.

Les pièces argentées sont mates au sortir du bain ; on leur donne l'éclat brillant de l'argent poli en les gratte-bossant et les brunissant.

On plonge ensuite les pièces dans une dissolution de borax, et on les expose dans un moufle à une chaleur d'un rouge-cerise ; puis on les trempe dans une eau aiguisée d'acide sulfurique et on les sèche.

Cette opération, qui présente de l'analogie avec la mise en couleur que l'on exécute pour les objets dorés, a pour but de réduire un sous-sel qui s'est formé pendant l'argenture ; elle empêche que les pièces deviennent ternes et qu'elles se sulfurent au contact de l'air. (M. Barral.)

PLATINAGE.

On peut déposer une couche de platine très mince à la surface des objets de bronze, par une méthode analogue à celle que nous avons décrite pour la dorure par immersion.

Le bain de platine se prépare en faisant chauffer du chlorure de platine avec un mélange de carbonates de potasse et de soude, auquel on ajoute une certaine quantité de chlorure d'or.

On peut aussi fixer du platine à la surface du fer, de l'acier, du cuivre, du laiton, par les procédés galvaniques.

Les bains se préparent en mélangeant du chlorure de platine avec une dissolution alcaline de cyanure de potassium ; jusqu'à présent, le platinage n'a pas été pratiqué industriellement.

Les objets de laiton, de cuivre, d'acier, de maillechort, peuvent être recouverts d'une couche de platine mince et adhérente en les plongeant pendant quelques secondes dans une dissolution de minerai de platine dans l'eau régale, à laquelle on a ajouté un léger excès de carbonate de soude. Le bain doit être maintenu à 50 ou 60° ; quand l'immersion se prolonge pendant plusieurs minutes, la couche de platine devient pulvérulente. Cette méthode, qui est peu coûteuse, peut être employée pour blanchir différents objets. (M. Melly.)

NOTIONS DE CHIMIE ANALYTIQUE.

En terminant l'étude des corps inorganiques, nous croyons devoir indiquer d'une manière générale la marche qu'il faut suivre pour reconnaître un corps, le séparer des autres substances avec lesquelles il peut être mélangé et le *doser*, c'est-à-dire déterminer la quantité de ce corps qui entre dans une combinaison ou dans un mélange.

Notre but n'est pas de traiter ici d'une manière complète de l'analyse chimique, mais plutôt d'appliquer à la recherche des principaux corps les principes de chimie générale que nous avons donnés dans cet ouvrage.

La substance que l'on soumet aux épreuves de l'analyse qualitative peut être un métalloïde, un métal, un alliage, un acide, une base, un sel ou un composé binaire formé par la combinaison de deux métalloïdes entre eux ou d'un métalloïde avec un métal ; elle peut aussi être un mélange de ces différents corps.

Nous allons montrer comment on détermine la nature des corps qui entrent dans une combinaison ou dans un mélange, en nous attachant uniquement aux exemples qui nous paraissent les plus utiles, et négligeant tout ce qui se rapporte à l'analyse des corps rares et peu usités.

PRINCIPES GÉNÉRAUX DE L'ANALYSE QUALITATIVE.

Les caractères physiques donnent souvent des renseignements utiles pour reconnaître les corps.

C'est ainsi que la couleur d'un sel peut indiquer la nature de la base qu'il contient : en effet, les sels de cuivre sont verts ou bleus, les sels de cobalt sont en général rouges ou roses, les sels de peroxyde de fer sont jaunes, les sels de nickel sont verts, etc.

La forme cristalline est un caractère important dans l'analyse qualitative : ainsi, la cristallisation du chlorure de strontium en longues aiguilles prismatiques suffit pour distinguer ce corps du chlorure de baryum qui cristallise toujours en larges tables.

La saveur peut être aussi un caractère utile : tous les sels de plomb sont sucrés, ceux de magnésie sont presque tous amers ; mais ce caractère ne doit être consulté qu'avec prudence, car la plupart des sels métalliques sont vénéneux.

L'odeur est un caractère souvent utile à consulter ; elle permet de reconnaître immédiatement le chlore, l'ammoniaque, le cyanogène, le camphre, l'éther, l'alcool, etc.

Après avoir examiné les propriétés physiques du corps que l'on se propose de reconnaître, on le soumet à l'action de la chaleur en le chauffant, dans une capsule, sur une lame de platine, ou dans un tube de verre.

Les modifications que les corps éprouvent par la chaleur doivent être notées avec soin. Il faut surtout examiner :

1° Si le corps n'éprouve aucun changement ;

2° S'il décrépite, s'il entre en fusion en dégageant de l'eau ou des gaz ;

3° S'il se volatilise en entier ou en partie ;

4° S'il se décompose en donnant des gaz, des goudrons et un résidu de charbon.

La nature des produits volatils qui se forment et les propriétés du résidu donnent souvent des indications utiles sur la nature du corps que l'on examine.

Si, par exemple, le corps soumis à l'action de la chaleur dégage de l'oxygène et des vapeurs rutilantes en laissant un résidu d'oxyde de plomb, c'est que ce corps est de l'azotate de plomb ; si en chauffant un autre corps dans un tube de verre, on produit des goudrons et un résidu charbonneux qui disparaît complétement quand on le porte au rouge sur une lame de platine, c'est que le corps est de nature organique ; si par l'action de la chaleur il se forme des substances goudronneuses et un résidu qui contient à la fois du charbon et du carbonate de potasse, c'est que le corps examiné est un sel organique à base de potasse, etc.

L'action que l'eau exerce sur les corps est aussi un caractère utile dans l'analyse qualitative : ainsi un sel insoluble dans l'eau ne peut être un azotate, parce que tous les azotates sont solubles ; un carbonate soluble dans l'eau doit être nécessairement un carbonate alcalin, car tous les autres carbonates sont insolubles.

Il peut arriver aussi que la décomposition de certains sels par l'eau devienne une propriété caractéristique : c'est ainsi que la décomposition des sels d'étain, de bismuth, d'antimoine, au contact de l'eau, établit dans l'étude des sels une distinction importante.

L'action de l'alcool, de l'esprit de bois et de l'éther sur les différents corps est importante à consulter, surtout lorsqu'il s'agit de caractériser des substances organiques.

Après avoir mis la substance à reconnaître en contact avec l'eau, on sait réagir sur elle les acides étendus ou concentrés. Les acides que l'on emploie de préférence sont :

1° L'acide sulfurique, qui décompose les carbonates avec effervescence, déplace les acides azotique, chlorhydrique, acétique de leurs sels, et dissout certains métaux, à froid ou à chaud, en dégageant de l'hydrogène ou de l'acide sulfureux ;

2° L'acide chlorhydrique, qui est surtout employé pour dissoudre les oxydes métalliques ;

3° L'acide azotique, qui attaque la plupart des métaux en dégageant des vapeurs rutilantes ;

4° L'eau régale, qui dissout tous les métaux que les acides précédents ne peuvent attaquer.

Dans l'analyse qualitative, les acides sont employés non seulement pour dissoudre les corps, mais encore pour les caractériser.

Ainsi l'acide azotique transforme l'étain en acide métastannique ; l'acide sulfurique forme dans les sels de plomb un précipité de sulfate de plomb insoluble ; l'acide chlorhydrique précipite les sels d'argent en blanc, etc.

Quant aux dissolutions alcalines, on les emploie principalement pour reconnaître les sels ammoniacaux dont elles dégagent l'ammoniaque à l'aide de la chaleur, ou bien pour précipiter les bases de leurs dissolutions.

Les essais d'analyse qualitative doivent être faits, en général, sur des substances préalablement dissoutes.

Les liquides que l'on emploie pour dissoudre les corps sont ceux que nous avons déjà nommés, c'est-à-dire l'eau pure ou acidulée, les acides azotique, chlorhydrique, l'eau régale.

Si l'eau ou les acides n'exercent aucune action sur la substance que l'on examine, on attaque cette substance par des alcalis libres ou carbonatés, en la calcinant avec deux ou trois fois son poids de potasse au creuset d'argent, ou avec du carbonate de potasse au creuset de platine ; la masse, reprise alors par un acide, se dissout facilement.

On peut aussi avoir recours, pour agir sur les sels insolubles, à l'ébullition prolongée avec des dissolutions de carbonates alcalins qui forment avec la base du sel un carbonate insoluble qui est attaquable par l'acide azotique, et avec l'acide, un sel alcalin qui est soluble dans l'eau.

Nous dirons maintenant comment on reconnaît à quel groupe de corps appartient la substance que l'on examine.

1° Les métalloïdes, étant peu nombreux, se reconnaissent avec la plus grande facilité ; on trouve en général dans leurs caractères physiques, ou dans leur action sur l'oxygène, des propriétés assez nettes pour les caractériser.

L'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le chlore, se distinguent facilement des autres gaz.

Le brôme, l'iode, l'arsenic, le phosphore, le soufre, le sélénium, etc., se reconnaissent à leurs propriétés physiques ou à leur action sur l'oxygène.

2° Un métal se reconnaît à son éclat, à son insolubilité dans l'eau, à l'action des acides sulfurique et chlorhydrique qui le dissolvent souvent en dégageant de l'hydrogène, à l'action de l'acide azotique qui l'attaque

en dégageant des vapeurs rutilantes. Les réactifs mis en contact avec la dissolution du métal dans un acide complètent cette série d'épreuves.

3° Un alliage présente les mêmes caractères que les métaux ; seulement en le dissolvant dans les acides ou dans l'eau régale, on constate dans la dissolution la présence de deux ou d'un plus grand nombre de métaux.

4° Un acide est caractérisé par sa réaction sur le tournesol et par la propriété qu'il possède de former des sels en s'unissant aux bases.

5° Les bases alcalines se reconnaissent à leur action sur la couleur bleue de la violette et sur le tournesol rougi par les acides, à la propriété qu'elles possèdent de former des sels en se combinant avec les acides.

6° Les oxydes métalliques sont en général insolubles dans l'eau ; s'ils sont basiques, ils se dissolvent dans les acides et sont précipités de leurs dissolutions par les bases alcalines. Lorsque les oxydes sont indifférents, l'acide chlorhydrique les dissout en dégageant du chlore.

7° On reconnaît un sel à sa couleur, à son aspect qui n'est jamais métallique, à sa solubilité dans l'eau ou dans les acides.

Le sel étant une fois dissous, on constate dans la dissolution la présence de l'acide et de la base qui le constituent.

8° Un corps binaire dont l'oxygène n'est pas un des éléments, étant dissous dans l'eau, se comporte souvent comme un véritable sel ; mais s'il est insoluble, on doit rechercher par l'action directe des réactifs sur ce corps la nature des deux éléments qui le constituent : c'est ainsi qu'on reconnaît un sulfure parce qu'il dégage de l'acide sulfhydrique quand on le traite par les acides, ou qu'il forme de l'acide sulfureux et un sulfate lorsqu'on le grille à l'air ; un chlorure dégage de l'acide chlorhydrique sous l'influence de l'acide sulfurique, ou du chlore lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, etc.

L'analyse qualitative des acides ne présente pas de difficultés. En parlant des acides en particulier, nous avons insisté sur leurs propriétés caractéristiques qui sont toujours très tranchées.

Nous dirons comment on peut reconnaître la nature du métal contenu dans un sel, en insistant seulement sur les métaux usuels qui peuvent se présenter le plus souvent dans l'analyse. Nous supposerons que la base à reconnaître soit formée par la combinaison de l'oxygène avec un des métaux suivants : potassium, sodium, calcium, baryum, strontium, magnésium, aluminium, glucinium, manganèse, fer, chrôme, nickel, cobalt, zinc, cadmium, étain, bismuth, plomb, antimoine, cuivre, mercure, argent, or, platine.

La dissolution est soumise aux épreuves suivantes :

1° La liqueur est traitée par un carbonate alcalin ; s'il ne se forme pas de précipité, le sel est à base alcaline. La classe des métaux alcalins comprend la potasse, la soude, la lithine, l'ammoniaque.

2° Si la dissolution est précipitée par un carbonate, elle contient soit

un métal alcalino-terreux, soit un métal terreux, ou bien un métal proprement dit. L'or et le platine sont les seuls métaux, parmi ceux que nous avons cités, qui ne soient pas précipités de leurs dissolutions par les carbonates solubles; on les distingue immédiatement des métaux alcalins, car leurs sels sont colorés, tandis que les sels alcalins sont incolores.

On peut établir plusieurs subdivisions parmi les métaux précipitables par les carbonates :

1° Si la dissolution étendue n'est pas précipitée par l'ammoniaque, l'acide sulfhydrique, le sulfhydrate d'ammoniaque, le cyanoferrure de potassium, elle contient un sel alcalino-terreux, c'est-à-dire un sel à base de chaux, de baryte ou de strontiane.

2° Si la dissolution est précipitée par l'ammoniaque, et que le cyanoferrure de potassium n'y produise aucun trouble, elle contient un sel terreux, c'est-à-dire à base de magnésie, de glucine, d'alumine. Nous rappellerons toutefois que le cyanoferrure de potassium forme, au bout d'un certain temps, un précipité blanc, léger, dans les sels d'alumine.

3° Si la dissolution est précipitée par le cyanoferrure de potassium, par les sulfures solubles ou par la potasse, elle contient un sel métallique proprement dit, c'est-à-dire que la base de ce sel est un oxyde de manganèse, de fer, de chrôme, de nickel, de cobalt, de zinc, de cadmium, d'étain, de bismuth, de plomb, d'antimoine, de cuivre, de mercure, d'argent, d'or ou de platine.

Au moyen d'un petit nombre de réactifs, tels que la potasse, l'ammoniaque, les carbonates et les sulfures alcalins, le cyanoferrure de potassium, on a donc pu partager les principaux métaux en quatre groupes.

Nous allons maintenant prendre chaque groupe en particulier, et démontrer qu'il est facile de distinguer les uns des autres les métaux qui s'y trouvent placés.

PREMIER GROUPE. Sels alcalins. — Les sels alcalins ne sont pas précipités par les carbonates solubles, le cyanoferrure de potassium, l'acide sulfhydrique, les sulfures. Ce groupe comprend les sels à base de potasse, de soude, d'ammoniaque et de lithine; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

1° *Sels de potasse.* — Les acides tartrique, hydrofluosilicique, chlorique, perchlorique et le sulfate d'alumine, y forment des précipités blancs peu solubles. Le bichlorure de platine les précipite en jaune. L'acide carbazotique (acide picrique) y produit un précipité jaune, cristallin, peu soluble dans l'eau.

2° *Sels de soude.* — Leur dissolution est précipitée par l'antimoniate de potasse grenu.

3° *Sels d'ammoniaque.* — La potasse ou la chaux en dégagent un gaz *alcalin* d'une odeur vive et caractéristique.

Nous ne parlons pas ici des sels de lithine qui ne se présentent que rarement dans l'analyse.

DEUXIÈME GROUPE. Sels alcalino-terreux. — Les sels alcalino-terreux, en dissolution étendue, ne sont pas précipités par le cyanoferrure de potassium, l'acide sulfhydrique, les sulfures, l'ammoniaque ; ce groupe comprend les sels de chaux, de baryte et de strontiane.

Ces sels se distinguent les uns des autres par les caractères suivants :

1° *Sels de chaux.* — L'oxalate d'ammoniaque produit dans leurs dissolutions, même en présence des sels ammoniacaux, un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique, soluble dans l'acide azotique. Les sulfates alcalins forment dans leurs dissolutions concentrées un précipité qu'une grande quantité d'eau fait disparaître, et qui reparaît lorsqu'on ajoute de l'alcool à la liqueur.

2° *Sels de baryte.* — L'acide sulfurique ou les sulfates forment dans leur dissolution même très étendue un précipité blanc insoluble dans l'eau et dans les acides, légèrement soluble dans l'acide sulfurique concentré. L'acide hydrofluosilicique, les sels sulfazotés les précipitent aussi en blanc.

3° *Sels de strontiane.* — Ces sels ne sont pas précipités par l'acide hydrofluosilicique et par les sels sulfazotés : ils forment un précipité blanc avec l'acide sulfurique ou les sulfates, surtout en présence de l'alcool ; mais un excès d'eau considérable dissout le précipité. Ils colorent la flamme de l'alcool en rouge.

TROISIÈME GROUPE. Sels terreux. — Les sels terreux ne sont précipités ni par l'acide sulfhydrique, ni par le cyanoferrure de potassium. Ils sont précipités par l'ammoniaque : ce groupe comprend les sels de magnésie, d'alumine et de glucine.

Ces sels se distinguent les uns des autres par les caractères suivants :

1° *Sels de magnésie.* — Les bicarbonates n'y forment pas de précipité à froid, mais le précipité apparaît quand on fait bouillir la liqueur. Le phosphate de soude ammoniacal y produit un précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien. La potasse en sépare la magnésie sous la forme d'un précipité blanc, très léger quand il est desséché.

L'ammoniaque ne précipite pas les sels de magnésie acides, et précipite seulement une partie de la magnésie contenue dans les sels neutres.

2° *Sels d'alumine.* — Les sels d'alumine sont précipités par l'ammoniaque et par les bicarbonates ; le cyanoferrure de potassium ne les trouble qu'au bout de quelque temps.

La potasse y forme un précipité gélatineux soluble dans un excès d'alcali. Le sulfhydrate d'ammoniaque en précipite de l'alumine.

3° *Sels de glucine.* — Le carbonate d'ammoniaque produit dans leur dissolution un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

QUATRIÈME GROUPE. Sels métalliques proprement dits. — Les sels métalliques sont caractérisés par les propriétés suivantes : ils sont ordinairement précipités par la potasse, la soude et l'ammoniaque, l'acide sulfhydrique ou les sulfures, le cyanoferrure de potassium et les carbonates solubles. Il peut arriver que des sels métalliques ne soient pas précipités par tous les réactifs précédents, mais ils le sont toujours par l'un d'eux au moins : ainsi, le cyanoferrure de potassium, les carbonates alcalins ne troublent pas les dissolutions des sels de platine, mais le sulfhydrate d'ammoniaque y forme un précipité noir de sulfure de platine.

On peut dire, d'une manière générale, que l'emploi successif des alcalis, des carbonates alcalins, du cyanoferrure de potassium, de l'acide sulfhydrique, des sulfures, suffit toujours pour caractériser un sel métallique.

L'action de l'acide sulfhydrique et des sulfures solubles sur les sels métalliques permet de diviser les métaux en deux classes :

La première classe comprend les métaux qui sont précipités de leur dissolution acide par l'acide sulfhydrique.

La seconde classe comprend les métaux qui, n'étant pas précipités de leur dissolution par l'acide sulfhydrique, sont précipités par les sulfures alcalins.

En tenant compte de la couleur du précipité, de sa solubilité ou de son insolubilité dans un excès de réactif, et de quelques autres caractères tirés des propriétés générales de chaque métal, il est toujours facile de caractériser un sel métallique : c'est ce qu'indique le tableau suivant :

Métaux précipités de leur dissolution acide par l'acide sulfhydrique.

MÉTAUX.	COULEUR du précipité produit par l'acide sulfhydrique.	CARACTÈRES DES SELS MÉTALLIQUES tirés de leurs PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.
PLOMB. . . .	Noir	Précipité blanc avec l'acide sulfurique et les sulfates, noircissant par l'hydrogène sulfuré.
BISMUTH. . .	Noir	Ne sont pas précipités par l'acide sulfurique; forment avec la potasse un précipité insoluble dans un excès de réactif. Les sels de bismuth en dissolution dans un acide forment avec l'eau un précipité blanc.
CUIVRE . . .	Noir	Décomposés par le fer qui se recouvre d'un dépôt métallique rouge; donnent avec la potasse un précipité bleu qui devient brun par l'ébullition; sont précipités en brun par le cyanoferrure de potassium; se colorent en bleu par un excès d'ammoniaque.
ARGENT. . .	Noir	Forment avec l'acide chlorhydrique ou les chlorures un précipité blanc, caillebotté, noircissant à la lumière, soluble dans l'ammoniaque et les hyposulfites.
MERCURE . .	Noir	Décomposés par le cuivre qui se recouvre d'un enduit blanc de mercure; décomposés au rouge par la potasse, qui détermine la volatilisation du mercure.
OR.	Noir	Précipité d'or métallique avec le sulfate de fer, et de pourpre de Cassius avec le protochlorure d'étain.
PLATINE. . .	Noir	Précipité jaune avec les sels de potasse et les sels ammoniacaux; ce dernier précipité est décomposé par la calcination, et donne du platine métallique.
ÉTAIN. . . .	Brun foncé. . . .	Formation de pourpre de Cassius avec les sels d'or, si le sel d'étain est au minimum. S'il est au maximum, il ne réduit pas les sels d'or, et le précipité qu'il produit avec l'hydrogène sulfuré est jaune et soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.
CADMIUM. . .	Jaune.	Décomposés par le zinc qui forme un dépôt métallique de cadmium; leur dissolution n'est pas troublée par l'eau; la potasse y forme un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.
ANTIMOINE. .	Jaune orangé. . .	Leur dissolution est troublée par l'eau. L'acide tartrique s'oppose à leur décomposition par l'eau.

Métaux qui ne sont pas précipités de leur dissolution acide par l'acide sulfhydrique libre, mais qui sont précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque.

MÉTAUX.	COULEUR DU PRÉCIPITÉ FORMÉ par le sulfhydrate d'ammoniaq.	CARACTÈRES DES SELS MÉTALLIQUES tirés de leurs PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.
COBALT . . .	Noir	Son oxyde colore les fondants en bleu, et se dissout dans l'ammoniaque avec laquelle il forme une liqueur d'un brun acajou.
NICKEL . . .	Noir	Son oxyde colore les fondants en vert. L'ammoniaque forme un précipité qui se redissout dans un excès de réactif; la liqueur se colore en bleu.
FER.	Noir	Précipité bleu avec le cyanoferrure de potassium lorsque le sel est au maximum ; noir bleuâtre avec l'infusion de noix de galle ; coloration d'un rouge de sang avec le sulfocyanure de potassium.
CHRÔME . . .	Vert (sesqui-oxyde de chrôme hydraté).	Colorent les fondants en vert ; donnent du chromate jaune de potasse quand on les calcine avec de la potasse et du nitre.
MANGANÈSE.	Couleur de chair.	Produisent du manganate de potasse (caméléon) quand on les chauffe avec de la potasse et du nitre.
ZINC.	Blanc.	La potasse et l'ammoniaque forment un précipité blanc qui est soluble dans un excès de réactif. Le cyanoferride de potassium les précipite en jaune.

Nous démontrerons maintenant par quelques exemples, qu'au moyen des subdivisions que nous venons d'établir parmi les métaux, il est facile de caractériser une dissolution métallique.

Premier exemple. — Une dissolution métallique ne précipite pas par les carbonates alcalins, par le cyanoferrure de potassium et par les sulfures solubles; elle forme un précipité blanc avec le sulfate d'alumine et un précipité jaune avec le perchlorure de platine.

Cette dissolution appartient au premier groupe; elle contient un sel de potasse.

Deuxième exemple. — Une dissolution ne se trouble, ni par les sulfures solubles, ni par le cyanoferrure de potassium, et forme un précipité blanc avec l'ammoniaque et les carbonates alcalins. Elle appartient donc au troisième groupe; elle contient de la magnésie, de l'alumine ou de la glucine.

Les bicarbonates ne la troublent pas à froid, et y forment un précipité

blanc par l'ébullition ; la potasse en sépare un précipité blanc, insoluble dans un excès de potasse. Cette dissolution contient un sel de magnésie.

Troisième exemple. — Une dissolution précipite par les carbonates solubles, le cyanoferrure de potassium et les sulfures alcalins. Elle appartient au quatrième groupe.

La dissolution, même quand elle est très acide, forme un précipité avec l'hydrogène sulfuré ; elle se trouble par l'acide sulfurique ou les sulfates très étendus ; le précipité noircit par l'acide sulfhydrique.

Cette dissolution contient un sel de plomb.

Dans une recherche analytique, il ne faut pas s'en rapporter aux seuls caractères que nous avons indiqués dans les tableaux précédents ; on doit en outre consulter toutes les propriétés des sels métalliques qui ont été données en traitant de chaque métal en particulier.

Pour reconnaître la nature de l'acide contenu dans le sel, on devra se reporter aux propriétés des acides qui ont été indiquées dans l'histoire des métalloïdes et dans l'article consacré aux caractères génériques des principaux genres de sels. (Voyez tome II, page 55 et suiv.)

I. RECHERCHE, SÉPARATION ET DOSAGE DES MÉTAUX.

Jusqu'ici nous n'avons considéré que des corps isolés ; nous avons à parler maintenant des procédés que l'on peut employer pour reconnaître la nature des mélanges qui se présentent le plus souvent, et pour opérer la séparation et le dosage des corps qui les constituent.

Nous avons donné avec détail, en faisant l'histoire particulière de chaque métal, les caractères qui permettent de constater la présence de ce métal dans une dissolution et même de reconnaître le degré d'oxydation auquel il se trouve. Il nous reste maintenant à exposer les méthodes qu'on emploie pour séparer les différents métaux et pour les *doser*.

On sait qu'en faisant l'étude des métaux, nous avons fait connaître déjà plusieurs procédés d'analyse de mélanges : ainsi, en traitant des verres et des poteries, nous avons dit comment on opère la séparation de la silice, de l'alumine, de la magnésie, de la chaux, de l'oxyde de fer et de la potasse.

1. POTASSIUM.

Dosage. — Le potassium est dosé à l'état de chlorure, d'azotate, de sulfate ou de chloroplatinate.

I. *Dosage par le chlorure de potassium.* — On emploie ce mode de dosage pour analyser un grand nombre de sels de potasse dont les acides peuvent être déplacés par l'acide chlorhydrique : tels sont les sulfures de

potassium, les sulfite, chlorate et silicate de potasse. Le chlorure de potassium doit être calciné au rouge dans un creuset couvert; il ne faut pas opérer cette calcination à une température trop élevée, car une partie du chlorure de potassium pourrait se perdre par volatilisation. Le sel doit être desséché complétement avant la calcination, afin d'éviter les pertes par décrépitation.

II. *Dosage par l'azotate de potasse.* — On dose, à l'état d'azotate, la potasse caustique et les sels de potasse comme le carbonate et l'acétate, dont les acides sont volatils et peuvent être facilement déplacés par l'acide azotique. L'azotate de potasse doit être calciné avec précaution jusqu'à ce qu'il soit fondu; on ne doit pas le maintenir en fusion, car il commencerait à se décomposer en dégageant de l'oxygène.

III. *Dosage par le sulfate de potasse.* — On se sert de ce mode de dosage pour analyser tous les sels de potasse formés par des acides énergiques et volatils, qui peuvent être déplacés par l'acide sulfurique. On calcine le sulfate de potasse au rouge après l'avoir desséché complétement pour éviter la décrépitation. Lorsqu'il contient un excès d'acide sulfurique, on peut l'amener à l'état de sulfate neutre en le maintenant pendant longtemps au rouge vif; cette transformation devient beaucoup plus facile quand on projette dans le creuset un morceau de carbonate d'ammoniaque qui forme, avec l'excès d'acide, du sulfate d'ammoniaque qui se volatilise.

IV. *Dosage par le chloroplatinate de potassium.* — Ce mode de dosage peut être employé pour faire l'analyse d'un grand nombre de sels de potasse, formés par des acides volatils ou par des acides fixes et solubles dans l'alcool.

Lorsque l'acide est volatil, qu'il s'agit par exemple de l'analyse de l'azotate de potasse, on ajoute à la dissolution du sel de l'acide chlorhydrique et un excès de chlorure de platine, on évapore à sec et l'on traite le résidu par de l'alcool à 80 centièmes, qui ne dissout pas sensiblement le chloroplatinate de potassium; ce dernier est recueilli sur un filtre, desséché et pesé.

Lorsque l'acide est fixe et soluble dans l'alcool comme les acides phosphorique et borique, on verse dans la dissolution du sel de potasse aussi concentrée que possible de l'acide chlorhydrique, et un excès de chlorure de platine et d'alcool anhydre; au bout de vingt-quatre heures le chloroplatinate de potassium est complétement précipité; on le recueille sur un filtre et on le pèse après l'avoir desséché à 100°.

2. SODIUM.

Dosage. — Le sodium peut être dosé, comme le potassium, à l'état de chlorure, d'azotate et de sulfate. Mais il est préférable en général de doser

ce métal à l'état de carbonate neutre, ce qu'on ne peut faire pour la potasse, parce que le carbonate de potasse est très déliquescent et attire l'humidité de l'air pendant les pesées.

Séparation du sodium et du potassium. — Pour effectuer cette séparation, on peut avoir recours aux procédés suivants :

1° On transforme les deux bases en chlorures en précipitant leurs sulfates par le chlorure de baryum ; on détermine le poids du mélange des deux chlorures ; on le dissout dans le moins d'eau possible, et l'on précipite la dissolution par le bichlorure de platine : la liqueur est évaporée à sec, et reprise par de l'alcool à 80° ; le précipité est jeté sur un filtre, lavé à l'alcool et séché avec soin ; le poids du chlorure double de potassium et de platine fait connaître la quantité de potasse contenue dans le mélange ; la soude s'obtient par différence.

2° On transforme les deux bases en chlorures, et l'on apprécie la proportion de ces deux corps par le procédé de Gay-Lussac que nous avons fait connaître en traitant du chlorure de potassium.

Ce mode d'analyse n'est praticable qu'autant qu'on peut opérer sur une cinquantaine de grammes du mélange des deux chlorures.

3° On transforme les deux bases en sulfates, et on les pèse à cet état. On détermine au moyen d'un sel de baryte la quantité d'acide sulfurique qu'ils contiennent ; à l'aide de ces données on calcule les quantités de potasse et de soude contenues dans le mélange.

Nous reproduirons ici, d'après M. Frésénius, les formules générales que l'on peut employer pour faire ce calcul.

A représente le mélange de deux sulfates ; N est le sulfate de soude ; K le sulfate de potasse, et S l'acide sulfurique contenu dans les sulfates :

$$N = \frac{S - A \times 0{,}45916}{0{,}10207},$$

$$K = A - N.$$

Supposons qu'on ait reconnu par expérience que le poids du mélange des deux sulfates est 20 grammes, et qu'il contient une quantité d'acide sulfurique dont le poids est 10,5 ; on trouve :

$$N = \frac{10{,}5 - 20 \times 0{,}45916}{0{,}10207} = \frac{10{,}5 - 9{,}1832}{0{,}10207} = \frac{1{,}3168}{0{,}10207} = 12{,}9,$$

$$K = 20 - 12{,}9 = 7{,}1.$$

Le mélange des deux sulfates pesant 20 grammes est donc formé de 12,9 de sulfate de soude et de 7,1 de sulfate de potasse.

3. LITHIUM.

Dosage. — On dose ordinairement la lithine à l'état de sulfate, ou, quand on doit la séparer de la potasse et de la soude, à l'état de phosphate double de lithine et de soude. Le chlorure de lithium étant déliquescent ne peut servir à doser la lithine.

I. *Dosage par le sulfate de lithine.* — On transforme les sels de lithine en sulfate en les évaporant à sec avec un excès d'acide sulfurique ; comme il n'existe pas de bisulfate de lithine, l'excès d'acide se dégage aisément par l'action de la chaleur sans qu'il soit nécessaire d'ajouter du carbonate d'ammoniaque, comme quand il s'agit du dosage de la potasse et de la soude.

II. *Dosage par le phosphate double de lithine et de soude.* — Lorsqu'une dissolution ne renferme pas d'autres bases que la potasse, la soude et la lithine, on y ajoute de l'acide phosphorique et un excès de carbonate de soude, et l'on évapore à sec ; en reprenant le résidu par l'eau froide, on obtient une poudre blanche peu soluble qui est du phosphate double de soude et de lithine et qu'on pèse après l'avoir chauffée jusqu'au rouge.

Séparation du lithium et des métaux précédents. — On sépare le lithium du potassium en précipitant ce dernier métal à l'état de chloroplatinate. Quand une même dissolution contient de la lithine et de la soude, on dose la lithine à l'état de phosphate double de soude et de lithine.

4. BARYUM.

Dosage. — Le baryum se dose ordinairement à l'état de sulfate et quelquefois à l'état de carbonate ou d'hydrofluosilicate, quand ce métal se trouve avec le strontium dans une même dissolution.

I. *Dosage par le sulfate de baryte.* — Les sels de baryte insolubles dans l'eau se dissolvent tous dans l'acide chlorhydrique, à l'exception du sulfate de baryte, en sorte qu'on peut toujours précipiter à l'état de sulfate la baryte contenue dans un composé quelconque soluble ou insoluble. La précipitation doit être faite à chaud avec de l'acide sulfurique étendu ; on agite fortement le précipité avec une baguette de verre et on le laisse déposer pendant plusieurs heures. Malgré ces précautions, le sulfate de baryte est tellement divisé que souvent il passe au travers des filtres, surtout lorsque le tissu du papier à filtrer n'est pas suffisamment serré. On évite cet inconvénient en ajoutant à la liqueur chaude dans laquelle s'est formé le précipité une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque ; on filtre, et lorsque le précipité s'est réuni sur le filtre on le lave d'abord

avec une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque et ensuite avec de l'eau chaude.

Quand on veut doser la baryte contenue dans un sel dont l'acide est volatil et peut être déplacé par l'acide sulfurique, on évapore un poids connu de ce sel avec un léger excès d'acide sulfurique, et l'on pèse le sulfate de baryte ainsi formé après l'avoir chauffé jusqu'au rouge.

II. *Dosage par le carbonate de baryte.* — On emploie ce mode de dosage pour analyser les sels de baryte à acides organiques qui peuvent être transformés en carbonate de baryte par la calcination. Comme l'action du charbon sur le carbonate de baryte pourrait produire une certaine quantité de baryte caustique, on humecte le produit de la calcination avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque, on le calcine de nouveau jusqu'au rouge et on le pèse.

On peut aussi doser la baryte contenue dans une dissolution en y versant d'abord de l'ammoniaque caustique, puis du carbonate d'ammoniaque ; le précipité de carbonate de baryte est abandonné pendant quelques heures dans un endroit chaud, recueilli sur un filtre, lavé avec une eau ammoniacale, desséché jusqu'au rouge et pesé.

Séparation du baryum et des métaux précédents. — Pour effectuer cette séparation, on précipite la baryte à l'état de sulfate ou de carbonate en observant les précautions indiquées ci-dessus.

5. STRONTIUM.

Dosage. — Le strontium se dose à l'état de sulfate ou de carbonate. Le premier mode de dosage peut s'appliquer à presque tous les composés formés par le strontium ; le second s'emploie pour les sels de strontiane solubles dans l'eau et pour les sels à acides organiques.

I. *Dosage par le sulfate de strontiane.* — Le sulfate de strontiane étant légèrement soluble dans l'eau, ce dosage n'est exact qu'autant qu'on peut, sans inconvénient, ajouter de l'alcool à la dissolution qu'on précipite par l'acide sulfurique. Le sulfate de strontiane est insoluble dans l'eau alcoolisée. Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé avec de l'alcool étendu, desséché et calciné jusqu'au rouge.

Pour analyser un sel de strontiane à acide volatil, on évapore un poids connu de ce sel avec un excès d'acide sulfurique ; on chauffe jusqu'au rouge le sulfate de strontiane ainsi formé et on le pèse.

II. *Dosage par le carbonate de strontiane.* — Le carbonate de strontiane étant insoluble dans une eau qui tient en dissolution du carbonate d'ammoniaque ou de l'ammoniaque caustique, on dose la strontiane à l'état de carbonate en suivant les précautions indiquées plus haut pour la baryte.

Les sels de strontiane à acides organiques peuvent être transformés par la calcination en carbonate de strontiane; cette calcination doit être faite comme pour les sels de baryte.

Séparation du strontium et des métaux précédents. — Pour effectuer la séparation de la strontiane et des alcalis, on précipite cette base à l'état de sulfate ou de carbonate, comme nous l'avons dit plus haut.

Séparation du strontium et du baryum. — La baryte et la strontiane se trouvant souvent mélangées dans leurs combinaisons naturelles, et particulièrement dans les carbonates et les sulfates, il est important de pouvoir les séparer facilement l'une de l'autre, et surtout de doser chacune d'elles.

On les fait passer à l'état de chlorures, et l'on verse dans leur dissolution un excès d'acide hydrofluosilicique qui ne précipite que la baryte. Les cristaux blancs, microscopiques, d'hydrofluosilicate de baryte, sont recueillis avec soin sur un filtre, et séchés à une température voisine de 200°. Ils servent à calculer la proportion de baryte.

La liqueur qui surnage le précipité est évaporée à sec avec un léger excès d'acide sulfurique. Elle laisse pour résidu du sulfate de strontiane qu'on chauffe jusqu'au rouge sombre; ce sel ne retient que de faibles traces de sulfate de baryte.

La baryte pourrait encore être séparée de la strontiane par l'acide sulfurique, en étendant la dissolution d'une très grande quantité d'eau; le sulfate de baryte seul serait précipité. La liqueur concentrée et mêlée à de l'alcool donnerait en second lieu le sulfate de strontiane : ce procédé ne peut être employé que dans le cas où la strontiane se trouve en petite quantité dans le mélange.

6. CALCIUM.

Dosage. — On dose la chaux à l'état de carbonate ou de sulfate. Cette base est ordinairement précipitée de ses dissolutions à l'état d'oxalate. On la sature par l'ammoniaque et l'on y verse un excès d'oxalate d'ammoniaque. Si l'on abandonne la liqueur à une douce chaleur, l'oxalate de chaux se dépose très facilement; on le jette alors sur un filtre et on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage passe parfaitement pure.

Pour apprécier la quantité de chaux contenue dans l'oxalate de chaux, on peut : 1° calciner le précipité avec du carbonate d'ammoniaque : la chaux est dosée alors à l'état de carbonate de chaux; 2° chauffer le précipité au rouge blanc, et peser la chaux à l'état anhydre; 3° calciner

l'oxalate de chaux avec un excès d'acide sulfurique : la chaux est alors dosée à l'état de sulfate de chaux.

Il est important que la liqueur d'où l'on précipite la chaux soit neutre ou même légèrement alcaline, car l'oxalate de chaux étant sensiblement soluble dans les acides étendus, ne se précipiterait qu'incomplétement.

C'est aussi pour cette raison que, dans la précipitation de la chaux, l'oxalate d'ammoniaque doit toujours être préféré à l'acide oxalique : cet acide, en effet, ne peut précipiter la chaux d'un sel sans éliminer une quantité correspondante de l'acide du sel qui dissout toujours une partie de l'oxalate de chaux.

I. *Dosage par le sulfate de chaux.* — On précipite la chaux à l'état de sulfate en ajoutant à la liqueur qui tient cette base en dissolution un excès d'acide sulfurique étendu. On y verse ensuite environ deux fois son volume d'alcool, et on laisse le précipité se déposer pendant plusieurs heures; le sulfate de chaux est ensuite recueilli sur un filtre, lavé avec de l'alcool, calciné au rouge et pesé.

Les sels de chaux dont les acides sont volatils peuvent être analysés en les transformant en sulfate de chaux; dans ce but on les traite par un excès d'acide sulfurique et l'on chauffe jusqu'au rouge le sulfate de chaux ainsi formé.

II. *Dosage par le carbonate de chaux.* — On précipite la chaux à l'état de carbonate en employant le carbonate d'ammoniaque et en suivant exactement les précautions indiquées à propos de la précipitation du carbonate de baryte.

La chaux contenue dans des sels à acides organiques peut être dosée en transformant ces composés en carbonate de chaux par la calcination. Cette opération doit être faite comme pour les sels de baryte; elle donne des résultats fort exacts pourvu qu'on ait soin de ne pas chauffer le carbonate de chaux au delà du rouge vif, car, à cette température, il se transformerait partiellement en chaux caustique.

Nous avons dit précédemment que l'on peut doser à l'état de carbonate la chaux contenue dans l'oxalate de chaux.

Séparation du calcium et des métaux précédents. — La séparation du calcium et des métaux alcalins s'effectue au moyen de l'oxalate d'ammoniaque en suivant les précautions indiquées plus haut.

Séparation du calcium et du baryum. — La baryte et la chaux sont transformées en chlorures, et l'on ajoute dans la dissolution de l'acide sulfurique étendu de 400 à 500 parties d'eau; le sulfate de baryte se dépose, tandis que le sulfate de chaux reste en dissolution. On jette le sulfate de baryte sur un filtre; on sature les eaux de lavage par l'ammoniaque, on les évapore, et on les précipite par l'oxalate d'ammoniaque; l'oxalate de chaux calciné avec de l'acide sulfurique est transformé en

sulfate de chaux dont le poids fait connaître la quantité de chaux qui se trouvait dans le mélange.

Séparation du calcium et du strontium. — La strontiane et la chaux sont amenées à l'état d'azotates et traitées à froid par l'alcool absolu.

L'azotate de chaux seul se dissout. On le transforme en sulfate dont on détermine le poids.

Le résidu lavé à l'alcool, séché et calciné, donne le poids de la strontiane. La dissolution alcoolique est ensuite précipitée par l'oxalate d'ammoniaque.

7. MAGNÉSIUM.

Dosage. — On dose le magnésium à l'état de sulfate, de magnésie caustique et de pyrophosphate de magnésie.

I. *Dosage par le sulfate de magnésie.* — Les sels de magnésie, formés par des acides volatils, peuvent être analysés en les transformant en sulfate de magnésie ; pour cela il suffit de les traiter par un excès d'acide sulfurique, de chauffer jusqu'au rouge le sulfate de magnésie ainsi produit et de peser le résidu.

II. *Dosage par la magnésie caustique.* — Les sels formés par les acides organiques avec la magnésie, de même que l'azotate et les carbonates de magnésie, se changent en magnésie pure quand on les calcine au rouge vif. Le chlorure de magnésium se transforme également en magnésie pure quand on le calcine avec de l'oxyde de mercure ; tout le chlore se dégage à l'état de chlorure de mercure. On peut donc doser à l'état de magnésie caustique le magnésium contenu dans le chlorure de magnésium, aussi bien que dans les autres sels à acides volatils.

III. *Dosage par le pyrophosphate de magnésie.* — Ce mode de dosage s'applique à tous les composés formés par le magnésium ; on l'emploie surtout quand il s'agit de séparer le magnésium des autres métaux. La magnésie est précipitée à l'état de phosphate double d'ammoniaque et de magnésie ; ce composé se présente sous la forme d'une poudre cristalline presque insoluble dans l'eau pure et qu'on peut regarder comme insoluble dans une eau qui contient de l'ammoniaque en dissolution. On verse du chlorhydrate d'ammoniaque dans la dissolution du sel de magnésie jusqu'à ce que l'ammoniaque n'y produise plus de précipité ; on y ajoute un léger excès d'ammoniaque caustique et on la précipite par le phosphate de soude. Le précipité se rassemble complétement au bout de quelques heures ; il est ensuite lavé sur un filtre avec de l'eau ammoniacale, desséché et transformé par une calcination au rouge en pyrophosphate de magnésie qui contient 36 pour 100 de son poids de magnésie.

Séparation du magnésium et des métaux précédents. — Il est assez difficile de séparer la magnésie des alcalis ; une des méthodes les plus

exactes consiste à faire passer les bases à l'état d'azotates ; le mélange est calciné au rouge vif en présence du carbonate d'ammoniaque ; les azotates alcalins sont transformés en carbonates indécomposables par la chaleur, tandis que le carbonate de magnésie se change en magnésie caustique qu'on sépare en traitant par l'eau le produit de la calcination. Cette méthode ne peut servir à séparer la magnésie de la lithine, car le carbonate de lithine étant très peu soluble dans l'eau resterait mêlé avec la magnésie.

On peut encore séparer assez facilement la magnésie des alcalis, en faisant passer toutes les bases à l'état de chlorures ; la dissolution qui contient les chlorures est évaporée à sec, puis calcinée avec du carbonate d'ammoniaque ; les chlorures alcalins ne sont pas altérés, tandis que le chlorure de magnésium se transforme en chlorhydrate d'ammoniaque et en magnésie caustique qu'on sépare au moyen de l'eau.

Lorsque le mélange contient du chlorure de lithium, cette méthode n'est plus applicable, car une partie du chlorure de lithium serait décomposée en carbonate de lithine et en chlorhydrate d'ammoniaque ; il est préférable dans ce cas de calciner le mélange des chlorures avec de l'oxyde de mercure, qui transforme le chlorure de magnésium en magnésie caustique et en chlorure de mercure.

Séparation du magnésium, du calcium, du strontium et du baryum. — On verse dans la dissolution de ces différents métaux du chlorhydrate d'ammoniaque, et l'on précipite par le carbonate de potasse, la baryte, la strontiane et la chaux à l'état de carbonates.

La magnésie seule reste dans la liqueur où elle est retenue à l'état de sel double ammoniacal à cause de la présence du chlorhydrate d'ammoniaque. Cette liqueur, réunie aux eaux de lavage des trois carbonates, est traitée par une dissolution de phosphate de soude ammoniacal. Le phosphate ammoniaco-magnésien qui se précipite, est lavé et calciné Le poids du phosphate de magnésie qui reste fait connaître celui de la magnésie.

Les trois carbonates insolubles sont transformés en chlorures ; on sépare la baryte par l'acide hydrofluosilicique. On concentre la liqueur filtrée, et l'on précipite la strontiane et la chaux à l'état de sulfates au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool. Ces sulfates sont transformés en carbonates, puis en azotates, par l'acide azotique.

On sépare enfin l'azotate de chaux de l'azotate de strontiane par la méthode décrite précédemment.

Séparation du magnésium et du calcium. — 1° On verse dans la dissolution du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque en excès ; on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque ; la magnésie est précipitée, dans la liqueur filtrée, par le phosphate de soude ammoniacal.

2° Quand la chaux et la magnésie sont unies à l'acide phosphorique,

on acidule la dissolution avec de l'acide acétique, et l'on précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux ; la magnésie qui reste entièrement dans la liqueur filtrée, est précipitée par le phosphate de soude ammoniacal à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien basique.

8. ALUMINIUM.

Dosage. — L'aluminium est toujours dosé sous la forme d'alumine anhydre. Les sels d'alumine formés par les acides organiques, ou par des acides minéraux volatils, peuvent être changés en alumine anhydre par une calcination au rouge blanc ; les sels qui renferment des acides fixes sont transformés en sels solubles, s'ils sont insolubles dans l'eau, et leurs dissolutions sont précipitées par l'ammoniaque caustique. Comme ce réactif dissout une petite quantité d'alumine, on a soin d'ajouter à la liqueur un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, dont la présence diminue beaucoup la solubilité de l'alumine. Il est encore préférable d'opérer la précipitation de l'alumine au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque qui ne dissout pas de traces d'alumine (MM. Malaguti et Sarzeaud). Le précipité d'alumine hydraté est lavé avec soin à l'eau bouillante; on le dessèche peu à peu, puis on le calcine fortement et on le pèse.

Séparation de l'aluminium et des métaux précédents. — On sépare l'alumine des alcalis, de la baryte, de la strontiane et de la chaux, en précipitant cette base au moyen de l'ammoniaque ou du sulfhydrate d'ammoniaque. On peut aussi précipiter la baryte et la strontiane à l'état de sulfates.

Séparation de l'alumine et de la magnésie. — On verse dans la liqueur du bicarbonate de potasse qui précipite l'alumine. Ce précipité, qui retient une faible quantité de potasse, est redissous dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur est traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque qui précipite l'alumine pure ; quant à la magnésie, on la précipite de la liqueur filtrée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien basique, ou bien on fait bouillir la dissolution magnésienne avec un excès de carbonate de potasse, et après avoir recueilli et lavé l'hydrocarbonate de magnésie qui s'est déposé, on le calcine; le résidu est de la magnésie pure.

Dans les analyses, on a souvent à effectuer la séparation de l'alumine, de la magnésie et de la chaux; à cet effet, on verse dans la dissolution de l'ammoniaque caustique, après y avoir d'abord ajouté du sel ammoniac; l'alumine se précipite. On filtre rapidement la liqueur pour qu'il ne se forme pas de carbonate de chaux par suite de l'absorption de l'acide carbonique de l'air par l'ammoniaque.

On précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

La liqueur et les eaux de lavage contenant la magnésie sont évaporées à siccité et le résidu est soumis à la calcination afin de volatiliser tous les sels ammoniacaux; on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite la magnésie à l'état de carbonate ou de phosphate ammoniaco-magnésien.

9. GLUCINIUM.

Dosage. — Le glucinium est toujours dosé à l'état de glucine anhydre; on le précipite de ses dissolutions sous la forme de glucine hydratée, au moyen de l'ammoniaque caustique.

Séparation du glucinium et des métaux précédents. — On sépare la glucine des alcalis et des terres alcalines par les méthodes qui servent à séparer les mêmes bases de l'alumine.

La séparation de l'alumine et de la magnésie peut s'opérer au moyen de la potasse caustique, qui ne dissout que la première de ces deux bases.

Séparation de la glucine et de l'alumine. — La méthode la plus employée consiste à traiter la dissolution qui renferme les deux bases par un grand excès de carbonate d'ammoniaque ; ce réactif redissout la glucine qui s'était d'abord précipitée, et n'attaque pas sensiblement l'alumine, qu'on peut séparer par filtration. La liqueur filtrée est évaporée à sec; le résidu est calciné au rouge et transformé ainsi en glucine pure et anhydre si la liqueur ne contenait, outre la glucine, que des corps volatils; dans le cas contraire, la dissolution est saturée par l'acide chlorhydrique et la glucine est précipitée par l'ammoniaque.

On peut aussi séparer l'alumine de la glucine en précipitant les deux bases de leur dissolution au moyen de l'ammoniaque. Le précipité est mis en suspension dans l'eau et soumis à l'action d'un courant d'acide sulfureux jusqu'à ce qu'il soit complétement dissous. On fait bouillir la liqueur de manière à chasser l'excès d'acide sulfureux ; l'alumine se précipite complétement à l'état de sulfate basique, et la glucine reste en dissolution. Cette dernière base est ensuite précipitée par l'ammoniaque. (M. Berthier.)

10. ZIRCONIUM.

Dosage. — Le zirconium est dosé à l'état de zircone anhydre; on le précipite de ses dissolutions sous la forme de zircone hydratée, au moyen de l'ammoniaque, ou bien sous la forme de sulfate double de potasse et de zircone; ce composé est ensuite transformé en zircone hydratée par l'action de la potasse bouillante.

Séparation du zirconium et des métaux précédents. — On sépare le zirconium de tous les métaux précédents, excepté du glucinium, en se fondant sur la propriété que possède la zircone de se dissoudre dans les bicarbonates de potasse et de soude. Cette dissolution laisse précipiter la zircone quand on y ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque et qu'on la soumet à l'ébullition.

On ne connaît pas de méthode bien rigoureuse qui permette de séparer la zircone de la glucine; la plus exacte consiste à précipiter la zircone à l'état de sulfate double de zircone et de potasse ; mais ce sel étant légèrement soluble dans l'eau, une partie de la zircone est entraînée dans les eaux de lavage.

11. THORIUM.

Dosage. — Le thorium est ordinairement dosé à l'état de thorine anhydre; on le précipite de ses dissolutions par la potasse, ou mieux par l'ammoniaque. La zircone hydratée ainsi obtenue doit être soumise à un lavage prolongé qui lui enlève les traces d'alcali qu'elle retient.

On précipite quelquefois la thorine à l'état de sulfate double de thorine et de potasse, quand on veut la séparer de certains oxydes; on verse alors dans la dissolution de thorine une dissolution chaude et concentrée de sulfate de potasse jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité ; le sulfate de thorine et de potasse est lavé avec une dissolution de sulfate de potasse dans laquelle il est complétement insoluble. On le dissout ensuite dans de l'eau pure portée à l'ébullition et l'on précipite la thorine par la potasse. (Berzelius.)

Séparation du thorium et des métaux précédents. — On sépare la thorine des alcalis et des terres alcalines au moyen de l'ammoniaque; lorsque la dissolution contient de la magnésie, on doit y ajouter assez de sel ammoniac pour que cette base ne soit pas précipitée.

La séparation de la thorine et de l'alumine ou de la glucine s'effectue au moyen de la potasse qui dissout ces deux dernières bases et ne dissout pas la thorine.

On ne connaît pas de méthode qui permette de séparer exactement la thorine de la zircone.

12. YTTRIUM. — ERBIUM. — TERBIUM.

Dosage. — L'yttria (nous désignons sous ce nom le mélange des oxydes d'yttrium, d'erbium et de terbium) est toujours dosée à l'état anhydre. On la précipite de ses dissolutions par l'ammoniaque, ou mieux par la potasse, car l'ammoniaque dissout une petite quantité d'yttria. Il se forme souvent des sels basiques insolubles quand on traite

le sulfate ou l'azotate d'yttria par la potasse ; il est préférable de précipiter l'yttria au moyen d'une dissolution d'acide oxalique ; l'oxalate d'yttria est tout à fait insoluble dans l'eau et même dans les acides étendus ; on le transforme aisément, par la calcination, en yttria pure et anhydre.

Séparation de l'yttrium et des métaux précédents. — Pour effectuer cette séparation, on emploie les méthodes qui servent à séparer l'alumine des bases alcalines et alcalino-terreuses. L'yttria se sépare de l'alumine et de la glucine au moyen de la potasse qui ne dissout que ces deux dernières bases.

On ne connaît pas de procédé exact pour séparer l'yttria de la zircone et de la thorine.

Quant à la séparation des oxydes d'yttrium, d'erbium et de terbium, nous avons indiqué des méthodes qui servent à l'effectuer, tome II, pages 325 et 326.

13. CÉRIUM. — LANTHANE. — DIDYME.

Dosage. — Le cérium est toujours dosé à l'état de sesqui-oxyde de cérium anhydre, ou plutôt d'un mélange de cet oxyde et des oxydes de lanthane et de didyme. Les trois oxydes sont précipités de leurs dissolutions par l'ammoniaque, ou mieux par la potasse, car l'ammoniaque ne précipite ordinairement que des sels basiques. Le précipité est lavé avec soin et calciné au contact de l'air ; s'il contient du protoxyde de cérium, cet oxyde passe à l'état de sesqui-oxyde.

Séparation du cérium et des métaux précédents. — On effectue cette séparation en suivant les méthodes qui servent à séparer l'yttria des autres bases.

Pour séparer les oxydes de cérium, de lanthane et de didyme des oxydes d'yttrium, d'erbium et de terbium, on emploie un procédé analogue à celui qui permet de séparer la thorine de plusieurs autres oxydes. Il est fondé sur l'insolubilité des sulfates doubles de potasse et de protoxyde ou de sesqui-oxyde de cérium dans une dissolution concentrée de sulfate de potasse ; le premier de ces deux sels doubles est blanc et le second est d'un jaune citron. Le sulfate de potasse et d'yttria est soluble dans une dissolution de sulfate de potasse; on ajoute un excès de sulfate de potasse cristallisé dans la dissolution qui contient les bases mélangées ; on lave le précipité avec une dissolution saturée de sulfate de potasse, on le dissout dans l'eau bouillante et l'on précipite les oxydes de cérium par un excès de potasse ; le précipité doit être laissé pendant longtemps

au contact de la liqueur alcaline chaude; sans cette précaution, il renfermerait des sels basiques.

Nous avons indiqué, tome II, pages 332 et suivantes, les procédés qui servent à séparer l'un de l'autre les oxydes de cérium, de lanthane et de didyme.

14. MANGANÈSE.

Dosage. — Le manganèse est presque toujours dosé à l'état d'oxyde rouge Mn^3O^4, qui est indécomposable par la chaleur. On le précipite de ses dissolutions à l'état de carbonate de manganèse, par un carbonate alcalin; on doit chauffer la liqueur après l'addition du carbonate pour précipiter complétement le manganèse : si la dissolution contient des sels ammoniacaux qui s'opposent à la précipitation du carbonate de manganèse, on la chauffe avec un excès de carbonate alcalin jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'ammoniaque : le carbonate de manganèse est insoluble dans l'eau, il peut être lavé à l'eau bouillante; on le sèche et on le calcine à une forte chaleur rouge dans un creuset de platine, afin de le transformer en oxyde rouge de manganèse Mn^3O^4.

On dose quelquefois le manganèse à l'état de sulfate.

Séparation du manganèse et des métaux précédents. — On sépare le manganèse des métaux alcalins en le précipitant au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque après avoir rendu la liqueur ammoniacale. La dissolution séparée par filtration du précipité de sulfure de manganèse ne contient plus que les métaux alcalins.

Séparation du manganèse et du baryum. — Cette séparation s'effectue au moyen de l'acide sulfurique qui précipite la baryte et retient l'oxyde de manganèse en dissolution.

Séparation du manganèse et du strontium. — On ajoute à la dissolution des deux bases assez de chlorhydrate d'ammoniaque pour que l'ammoniaque n'y produise plus de précipité, et l'on précipite le manganèse à l'état de sulfure.

Séparation du manganèse et du calcium. — 1° Lorsqu'une dissolution contient beaucoup de chaux et très peu d'oxyde de manganèse, on y ajoute assez de sel ammoniac pour que l'ammoniaque n'y détermine plus de précipité, et l'on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. On sépare rapidement l'oxalate de chaux par filtration, car si la liqueur absorbait l'oxygène de l'air, le manganèse se précipiterait à l'état de sesqui-oxyde.

2° Quand on opère sur une liqueur qui renferme en dissolution beaucoup d'oxyde de manganèse et très peu de chaux, on ne peut pas employer la méthode précédente, car l'oxalate de chaux serait mêlé

d'une quantité notable d'oxalate de manganèse. La dissolution contenant une quantité suffisante de chlorhydrate d'ammoniaque, on l'introduit avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque dans un flacon que l'on remplit complétement et que l'on ferme, de manière à éviter l'accès de l'air qui déterminerait la formation d'une certaine quantité de carbonate de chaux. Le précipité de sulfure de manganèse est séparé par filtration et la liqueur retient toute la chaux en dissolution. On décompose le sulfhydrate d'ammoniaque qu'elle renferme en y ajoutant de l'acide chlorhydrique ; on la sature par l'ammoniaque et l'on précipite la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. Quant au sulfure de manganèse, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et on le précipite par le carbonate de soude.

Séparation du manganèse et du magnésium. — La dissolution contenant une quantité suffisante de sel ammoniac, on y verse un excès de sulfhydrate d'ammoniaque de manière à précipiter complétement le manganèse à l'état de sulfure ; on sépare le précipité par filtration, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite de nouveau le manganèse par le carbonate de soude. La magnésie est ensuite dosée à la manière ordinaire.

Séparation du manganèse, de l'aluminium et du glucinium. — On ajoute du sel ammoniac à la liqueur qui tient les trois métaux en dissolution, et l'on y verse de l'ammoniaque. Mais il arrive souvent qu'une petite quantité d'oxyde de manganèse est précipitée en même temps que les autres bases, en sorte qu'il est préférable d'opérer la précipitation au moyen d'un excès de potasse qui redissout l'alumine et la glucine sans attaquer l'oxyde de manganèse.

Séparation du manganèse, de l'aluminium, du magnésium et du calcium. — Il arrive souvent dans les analyses qu'une dissolution renferme de la chaux, de la magnésie, de l'alumine et de l'oxyde de manganèse ; pour séparer ces quatre bases l'une de l'autre, on précipite l'alumine par l'ammoniaque après avoir ajouté à la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque. Le précipité retient de petites quantités de magnésie et d'oxyde de manganèse ; on le traite par la potasse qui dissout l'alumine sans attaquer les deux autres bases. La liqueur séparée du précipité d'alumine retient en dissolution la chaux, la magnésie et l'oxyde de manganèse ; lorsque le manganèse ne domine pas dans le mélange, on précipite immédiatement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque ; mais quand le manganèse est en proportion considérable par rapport aux autres métaux, on commence par précipiter ce métal au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, pour éviter que l'oxalate de chaux ne soit mélangé d'oxalate de manganèse ; la liqueur séparée par filtration du sulfure de manganèse retient en dissolution la chaux et la magnésie que l'on sépare à la manière ordinaire. Dans les deux cas, on a soin de

réunir à la liqueur, d'où l'on doit précipiter l'oxyde de manganèse et la magnésie, les petites quantités de ces deux oxydes qui ont été entraînées avec l'alumine dans la première précipitation par l'ammoniaque et que l'on redissout dans l'acide chlorhydrique quand on les a séparées de l'alumine par l'action de la potasse.

Séparation du manganèse, du zirconium, du thorium, de l'yttrium, de l'erbium, du terbium, du cérium, du lanthane et du didyme. — Une des meilleures méthodes qu'on puisse employer pour effectuer cette séparation consiste à se servir de l'ammoniaque qui précipite les oxydes de tous les métaux ci-dessus nommés excepté l'oxyde de manganèse qui reste en dissolution si la liqueur contient une quantité suffisante de sel ammoniac. Il faut avoir soin de filtrer rapidement la liqueur pour que le manganèse ne se précipite pas en partie à l'état de sesqui-oxyde.

On peut aussi effectuer quelques séparations de ce genre en se fondant sur l'insolubilité des sulfates doubles formés par le sulfate de potasse avec les sulfates de zircone, de thorine, etc.

15. FER.

Dosage. — Le fer se dose toujours dans les analyses à l'état de sesqui-oxyde; on le précipite de ses dissolutions par l'ammoniaque. Le peroxyde de fer peut être aussi précipité complétement par la potasse, mais il retient alors une certaine quantité d'alcali : quand on s'est servi de potasse pour isoler le peroxyde de fer, il est indispensable de redissoudre cet oxyde dans l'acide chlorhydrique, et de le précipiter de nouveau par l'ammoniaque.

On précipite souvent le fer à l'état de sulfure pour le séparer des autres corps : on jette alors le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau qui contient du sulfhydrate d'ammoniaque, afin d'éviter la sulfatisation du sulfure, on redissout le sulfure dans l'eau régale, et l'on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque.

Le fer est quelquefois précipité de sa dissolution par le succinate d'ammoniaque à l'état de succinate de fer : ce sel calciné, au contact de l'air, dans un creuset de platine, laisse un résidu de peroxyde de fer.

Séparation du fer et des métaux précédents. — On sépare aisément le fer des alcalis en le précipitant de sa dissolution par l'ammoniaque. La séparation de la baryte et de l'oxyde de fer s'opère au moyen de l'acide sulfurique qui ne précipite que la baryte. La strontiane et la chaux peuvent être séparées de l'oxyde de fer par l'ammoniaque; il faut avoir soin de filtrer rapidement la dissolution, autrement le précipité d'oxyde de fer serait mêlé de carbonate de chaux ou de strontiane.

Séparation du fer et du magnésium. — Lorsque le fer n'est pas en très petite quantité relativement à la magnésie, on sature la dissolution avec de l'ammoniaque et on précipite le fer par le succinate d'ammoniaque. Le succinate de fer est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau froide, car l'eau chaude le décompose en partie. On le transforme ensuite en peroxyde de fer anhydre par la calcination au contact de l'air.

Lorsque la dissolution ne contient que très peu d'oxyde de fer et beaucoup de magnésie, on la sature avec de l'ammoniaque et l'on y ajoute une quantité suffisante de sel ammoniac ; on précipite ensuite l'oxyde de fer par l'ammoniaque. L'oxyde de fer se sépare ainsi d'une manière complète, mais il retient une petite quantité de magnésie ; on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on sature exactement la liqueur par l'ammoniaque et l'on précipite de nouveau le fer par le succinate d'ammoniaque. La magnésie reste en dissolution ; la liqueur séparée du succinate de fer par filtration est réunie à la dissolution de laquelle on a d'abord précipité l'oxyde de fer. La magnésie est ensuite dosée à la manière ordinaire.

Séparation du fer et de l'aluminium. — On précipite l'oxyde de fer et l'alumine au moyen de la potasse ; on fait chauffer le précipité avec une dissolution de potasse pure qui dissout l'alumine et laisse l'oxyde de fer.

La même méthode sert à séparer l'oxyde de fer et la glucine.

Séparation du fer et du zirconium. — Nous avons indiqué (tome II, page 320), à propos de la préparation de la zircone pure, plusieurs méthodes qui servent à séparer la zircone de l'oxyde de fer. On peut aussi précipiter le fer à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque après avoir ajouté à la liqueur une quantité suffisante d'acide tartrique en présence duquel la zircone se maintient en dissolution.

Séparation du fer et du thorium. — On précipite la thorine à l'état de sulfate double de potasse et de thorine.

Séparation du fer et de l'yttrium. — On peut effectuer cette séparation au moyen de l'acide tartrique, comme pour la zircone ; on peut aussi saturer exactement la dissolution avec de l'ammoniaque et précipiter l'oxyde de fer par le succinate d'ammoniaque. La liqueur séparée du succinate de fer par filtration retient en dissolution du succinate d'yttria qu'on précipite en y ajoutant un excès d'ammoniaque.

Séparation du fer et du cérium. — Les oxydes du cérium peuvent être séparés de l'oxyde de fer par la méthode qui sert à séparer ces oxydes de l'yttria, et que nous avons indiquée précédemment.

Séparation du fer et du manganèse. — Dans les analyses chimiques, le fer se trouve souvent mélangé au manganèse. Il serait difficile de séparer un sel de manganèse d'un sel de fer au minimum, parce que les protoxydes de manganèse et de fer ont des affinités presque égales pour les acides ; cette séparation pourrait cependant être opérée en mettant

dans la dissolution neutre des deux sels, de l'acétate de soude, et en faisant arriver dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique ; dans ce cas, le fer serait seul précipité à l'état de sulfure.

Mais il est mieux de faire passer le fer au maximum au moyen du chlore ou de l'acide azotique. Comme il existe une grande différence d'affinité pour les acides entre le protoxyde de manganèse et le sesqui-oxyde de fer, la séparation de ces deux oxydes devient assez facile : elle peut être opérée par les méthodes suivantes :

1° La dissolution est saturée ou rendue légèrement alcaline par l'ammoniaque, et traitée par le succinate d'ammoniaque qui précipite le fer à l'état de succinate de fer insoluble. Ce sel, calciné dans un creuset de platine ouvert, donne le fer à l'état de sesqui-oxyde. La liqueur filtrée est précipitée ensuite par un carbonate alcalin qui forme du carbonate de manganèse insoluble, que l'on calcine afin de le transformer en oxyde rouge Mn^3O^4.

2° On traite la dissolution des deux oxydes par du carbonate de chaux ou du carbonate de baryte, qui précipitent le fer à l'état de peroxyde ; le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur traitée par l'ammoniaque donne le peroxyde de fer. On précipite ensuite le manganèse au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque.

16. CHROME.

Dosage. — Lorsque le chrôme existe dans une liqueur à l'état de sesqui-oxyde, on le précipite ordinairement par l'ammoniaque ; pour que l'oxyde se précipite complétement, il est indispensable de chauffer légèrement la liqueur : l'hydrate de sesqui-oxyde de chrôme est alors lavé, calciné et pesé.

La calcination du sesqui-oxyde de chrôme doit être opérée dans un creuset de platine garni de son couvercle, car lorsque cet oxyde devient rouge, il se manifeste tout à coup une déflagration qui peut déterminer la projection d'une certaine quantité d'oxyde.

Si la dissolution contient de l'acide chromique, on peut, lorsque la liqueur est neutre, précipiter le chrôme à l'état de chromate de baryte, ou de chromate de plomb si elle est légèrement acide ; on calcule alors la quantité d'acide chromique d'après le poids des précipités obtenus. Toutefois, on obtient un résultat plus exact en réduisant le chromate à l'état de sesquichlorure de chrôme, et précipitant alors l'oxyde par l'ammoniaque ; cette réduction s'opère facilement en acidulant la liqueur par l'acide chlorhydrique, et en y faisant passer un courant d'acide sulfhydrique.

Séparation du chrôme et des métaux précédents. — La séparation de l'oxyde de chrôme et des alcalis s'opère au moyen de l'ammoniaque.

On sépare l'oxyde de chrôme de la baryte en précipitant cette dernière base par l'acide sulfurique.

Séparation du chrôme et du strontium. — On décompose par l'acide sulfurique la combinaison qui contient ces deux métaux réunis; on traite le mélange des deux sulfates par l'alcool qui dissout le sulfate de chrôme et laisse le sulfate de chaux. Il faut avoir soin de ne pas chauffer fortement le mélange des sulfates, car le sulfate de chrôme deviendrait presque insoluble dans l'alcool et même dans l'eau.

Séparation du chrôme et du calcium. — Lorsque l'oxyde de chrôme n'existe qu'en petite quantité dans une dissolution qui contient en même temps de la chaux, on peut séparer ces deux bases en les faisant passer à l'état de sulfates, comme quand il s'agit de séparer la strontiane et la chaux. Si l'oxyde de chrôme est en proportion considérable relativement à la chaux, on traite le corps à analyser par trois fois son poids d'un mélange d'azotate et de carbonate de potasse en fusion; la masse est reprise par l'eau qui enlève tout le chrôme à l'état de chromate de potasse tandis que la chaux reste sous la forme de carbonate de chaux insoluble.

Séparation du chrôme et du magnésium. — Lorsque le chrôme se trouve dans le mélange à l'état d'oxyde, on le fait passer à l'état de chromate alcalin par le procédé qui vient d'être indiqué ; si le chrôme est à l'état de chromate de magnésie, on traite cette combinaison par le carbonate de potasse qui la transforme en carbonate de magnésie et en chromate de potasse, par voie sèche et par voie humide.

Séparation du chrôme et de l'aluminium. — On précipite l'oxyde de chrôme et l'alumine par un excès de potasse ; le précipité se redissout complétement; mais si l'on fait bouillir la liqueur, l'oxyde de chrôme se précipite seul, tandis que l'alumine reste en dissolution. L'oxyde ainsi séparé retient ordinairement une petite quantité d'alumine qu'on enlève en maintenant le mélange en fusion avec un excès de carbonate et d'azotate de potasse ; le chrôme passe à l'état de chromate de potasse et l'alumine reste non dissoute quand on reprend la masse par l'eau.

Séparation du chrôme et du manganèse. — On ajoute à la liqueur un excès d'acide tartrique et l'on y verse du sulfhydrate d'ammoniaque qui ne précipite que le manganèse. Il est mieux d'employer le sulfure de potassium au lieu du sulfhydrate d'ammoniaque qui précipite toujours un peu d'oxyde de chrôme, même en présence de l'acide tartrique. (M. Frésénius.)

Séparation du chrôme et du fer. — On peut employer la même méthode que pour séparer le fer et le manganèse, ou fondre 1 partie du mélange à analyser avec 2 parties de carbonate de soude et 2 parties 1/2 d'azotate de potasse; le chrôme passe à l'état de chromate alcalin qu'on enlève par un lavage à l'eau bouillante.

Lorsqu'on analyse de cette manière le fer chromé, une partie de ce minéral reste toujours non attaquée ; on la sépare en traitant par l'acide chlorhydrique le résidu que donne le lavage de la masse calcinée ; l'oxyde de fer se dissout et le fer chromé n'est pas attaqué par l'acide.

17. NICKEL.

Dosage. — On dose toujours le nickel à l'état de protoxyde anhydre. On le précipite de ses dissolutions par la potasse sous la forme de protoxyde hydraté qu'on transforme par la calcination en protoxyde anhydre qui est inaltérable par l'action de la chaleur ou de l'oxygène. La potasse précipite complétement le nickel de toutes ses dissolutions, même de celles qui contiennent de l'ammoniaque libre, ce qui n'a pas lieu pour le cobalt.

Séparation du nickel et des métaux précédents. — La séparation du nickel et des métaux alcalins s'opère en précipitant le nickel par le sulfhydrate d'ammoniaque ; il faut avoir soin de ne pas ajouter un grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque qui redissoudrait une quantité considérable de sulfure de nickel.

Il est préférable de faire passer à l'état de chlorures les métaux à séparer ; le mélange des chlorures est chauffé au rouge et traité par l'hydrogène qui ramène le chlorure de nickel seul à l'état métallique. On enlève les chlorures alcalins par un lavage à l'eau chaude ; le nickel est ensuite redissous dans l'acide chlorhydrique et dosé à l'état d'oxyde.

Séparation du nickel et du baryum ou du strontium. — On sépare l'oxyde de nickel de la baryte et de la strontiane en précipitant ces deux dernières bases à l'état de sulfates. On peut aussi employer la méthode suivante qui s'applique également à la séparation de l'oxyde de nickel et de la chaux : on verse dans la dissolution un excès de cyanure de potassium et l'on y ajoute du carbonate de potasse ; les terres alcalines se précipitent à l'état de carbonates, tandis que le nickel reste en dissolution sous la forme de cyanure double de potassium et de nickel. (MM. Haidlen et Frésénius.)

Séparation du nickel et du calcium. — On emploie la méthode précédente, ou bien on sature la dissolution par un excès d'ammoniaque et l'on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque ; on filtre rapidement ; la liqueur retient en dissolution le nickel, qu'on précipite ensuite par la potasse.

Séparation du nickel et du magnésium. — Cette séparation ne s'effectue pas d'une manière bien complète au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, même quand la dissolution contient un grand excès de chlorhy-

drate d'ammoniaque. Il est préférable de transformer les deux métaux en acétates, quand cela est possible, et de faire passer dans la dissolution un courant d'acide sulfhydrique ; le nickel seul est précipité.

Séparation du nickel et de l'aluminium ou du glucinium. — On effectue cette séparation au moyen de la potasse qui dissout l'alumine et la glucine et n'attaque pas l'oxyde de nickel.

Séparation du nickel et du manganèse. — Cette séparation ne s'opère que très difficilement d'une manière complète ; on peut cependant l'effectuer comme pour le cobalt (voy. plus loin).

Séparation du nickel et du fer. — On fait passer le sel de fer au maximum d'oxydation et l'on verse dans la dissolution de l'ammoniaque après y avoir ajouté une quantité suffisante de sel ammoniac ; le peroxyde de fer seul est précipité. L'oxyde de nickel est ensuite précipité de la dissolution ammoniacale au moyen de la potasse.

Il est préférable de se servir de succinate d'ammoniaque pour précipiter le fer, en opérant comme nous l'avons dit en parlant de la séparation du fer et du manganèse.

La meilleure méthode qui permette de séparer le fer du nickel consiste à traiter la dissolution des deux métaux par du carbonate de chaux ou mieux de baryte qui précipite complétement le peroxyde de fer. L'oxyde de nickel reste en dissolution et on le sépare ensuite aisément de la chaux et surtout de la baryte qui est entrée en dissolution.

Séparation du nickel et du chrôme. — Cette séparation peut être effectuée par les procédés qui servent à séparer le chrôme et le fer. (Voy. plus haut.)

18. COBALT.

Dosage. — On précipite ordinairement le cobalt de ses dissolutions au moyen de la potasse : il se forme d'abord un précipité bleu qui passe au vert au bout de quelques instants ; la précipitation doit être faite à chaud ; le précipité est lavé à l'eau chaude, desséché et pesé.

Lorsqu'on veut obtenir une détermination de cobalt très exacte, on ne doit pas doser ce métal à l'état de protoxyde ; car ce corps, calciné au contact de l'air, absorbe de l'oxygène et éprouve des changements de poids qui rendraient l'analyse incertaine. Il est mieux alors de réduire l'oxyde par l'hydrogène dans une petite ampoule de verre, à la chaleur d'une lampe à alcool, afin de peser le cobalt à l'état de métal.

Si la dissolution contient des sels ammoniacaux, on doit décomposer ces sels par un excès de carbonate de potasse, ou mieux, précipiter le cobalt au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque ; on lave le sulfure avec une eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque, on le dissout dans l'eau régale, et l'on précipite l'oxyde de cobalt au moyen de la potasse.

Séparation du cobalt des métaux précédents. — On sépare l'oxyde de cobalt des alcalis par le sulfhydrate d'ammoniaque ; de la baryte, par l'acide sulfurique ; de la strontiane, par l'acide sulfurique ou le sulfhydrate d'ammoniaque ; de la chaux, par l'ammoniaque ou le sulfhydrate d'ammoniaque. Pour effectuer cette dernière séparation, on doit éviter autant que possible l'action de l'air, car, lorsqu'on emploie l'ammoniaque, le sel double d'ammoniaque et de cobalt absorberait de l'oxygène, et lorsqu'on fait usage du sulfhydrate d'ammoniaque il pourrait se former du carbonate de chaux par suite de l'action de l'acide carbonique de l'air.

Séparation du cobalt et du magnésium. — On procède comme pour la séparation du nickel et du magnésium.

On peut séparer les oxydes de nickel et de cobalt de la magnésie en précipitant les trois oxydes par la potasse ; on fait passer les oxydes de cobalt et de nickel au maximum en les traitant par l'hypochlorite de potasse, on lave le précipité et on le fait digérer avec une dissolution de bichlorure de mercure à la température de 30 ou 40°. La magnésie forme avec le bichlorure de mercure un chlorure double de mercure et de magnésium qui se dissout dans l'eau et se sépare ainsi facilement des oxydes de nickel et de cobalt. Ces oxydes sont soumis à la calcination qui les débarrasse d'une certaine quantité d'oxychlorure de mercure qui s'est formée en même temps que le chlorure double de magnésium et de mercure.

Séparation du cobalt et de l'aluminium ou du glucinium. — Cette séparation s'effectue comme pour le nickel au moyen d'une dissolution de potasse.

Séparation du cobalt et du manganèse. — Pour séparer le cobalt du manganèse, on fait bouillir avec un excès de carbonate de soude la dissolution des deux oxydes dans un acide ; le précipité bien lavé est traité par le cyanure de potassium ; tout le cobalt entre en dissolution à l'état de cyanure double de cobalt et de potassium. Une partie du manganèse reste à l'état d'oxyde insoluble ; l'autre se dissout dans la liqueur en produisant un cyanure double de manganèse et de potassium. On fait bouillir la dissolution, on l'évapore à siccité, et l'on reprend le résidu par l'eau ; le manganèse s'en sépare à l'état d'oxyde, tandis que le cyanure de cobalt reste en dissolution.

Le cobalt peut être encore séparé du manganèse, en ajoutant de l'acétate de soude à la dissolution des deux sels, et en faisant passer dans la liqueur un excès d'acide sulfhydrique ; le cobalt se précipite à l'état de sulfure hydraté, qu'on lave avec de l'eau contenant une petite quantité d'hydrogène sulfuré pour empêcher la sulfatisation et par suite la dissolution du sulfure. Le sel de manganèse n'est pas précipité par l'acide sulfhydrique, même en présence de l'acétate de soude.

Séparation du cobalt et du fer. — On se sert de l'ammoniaque, ou mieux, du succinate d'ammoniaque, comme quand il s'agit de séparer le manganèse et le fer. Mais la séparation ne se fait pas d'une manière tout à fait complète ; on peut constater au moyen du chalumeau la présence de traces de cobalt dans l'oxyde de fer précipité par l'ammoniaque ou le succinate d'ammoniaque. Le carbonate de baryte ne peut pas être employé non plus pour obtenir une séparation complète, car une partie de l'oxyde de cobalt se précipite toujours avec l'oxyde de fer.

La méthode suivante permet de séparer plus complétement le cobalt du fer. On dissout les deux oxydes dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique et l'on ajoute avec précaution de la potasse, en remuant constamment, jusqu'à ce que la liqueur soit presque saturée, de manière cependant qu'elle conserve une légère réaction acide. Une petite quantité d'oxyde de fer reste en dissolution ; mais elle se précipite complétement à l'état de sel basique lorsqu'on fait bouillir la liqueur. On filtre pour séparer le sel de fer basique, on le lave à l'eau bouillante, et le cobalt qui est resté en dissolution est ensuite précipité au moyen de la potasse.

Dans l'application de cette méthode, il faut éviter la présence de l'acide azotique, car l'azotate basique de peroxyde de fer est assez soluble dans l'eau. (M. Scheerer.)

Séparation du cobalt et du chrôme. — On procède comme pour séparer le fer et le chrôme.

Séparation du nickel et du cobalt. — On a proposé un grand nombre de méthodes pour opérer la séparation de ces deux métaux ; voici les principales :

1° On mêle la dissolution des deux métaux avec une quantité d'ammoniaque suffisante pour que les oxydes de cobalt et de nickel entrent en dissolution. On traite ensuite la liqueur étendue par un grand excès de potasse, qui précipite le nickel et laisse le cobalt en dissolution. (M. Philips.)

2° On précipite les deux métaux à l'état d'oxydes hydratés au moyen de la potasse, et l'on fait passer dans le mélange un courant de chlore. L'oxyde de cobalt se transforme en sesqui-oxyde de cobalt qui est insoluble, tandis que l'oxyde de nickel se dissout dans un excès de chlore. (M. Berthier.)

3° On précipite les métaux par un carbonate soluble. On traite le mélange des carbonates métalliques insolubles par un excès d'acide oxalique qui dissout l'oxyde de fer, s'il en existe dans le précipité, et forme des oxalates de nickel et de cobalt insolubles ; ces deux sels sont dissous dans un excès d'ammoniaque, et la liqueur est abandonnée à l'air. Le sel de nickel se précipite sous la forme d'une poudre verte, tandis que le cobalt reste en dissolution à l'état de sel double ammoniacal d'une couleur rouge. On retire ensuite par la calcination les

oxydes contenus dans les oxalates ammoniacaux de nickel et de cobalt. (M. Laugier.)

4° On dissout les deux oxydes dans un excès d'acide chlorhydrique, on étend la dissolution d'une grande quantité d'eau, et l'on y fait passer un courant de chlore jusqu'à saturation complète.

Tout le protochlorure de cobalt passe à l'état de sesquichlorure, tandis que le protochlorure de nickel n'éprouve aucun changement. La dissolution est abandonnée pendant douze ou quinze heures à la température ordinaire avec un excès de carbonate de baryte. Le sesqui-oxyde de cobalt se précipite et se mêle à l'excès de carbonate de baryte. On lave le précipité avec de l'eau froide, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et après en avoir séparé toute la baryte par l'acide sulfurique, on précipite l'oxyde de cobalt par la potasse caustique.

La dissolution, dont on a séparé l'oxyde de cobalt par un excès de carbonate de baryte, est d'un vert pur ; elle ne contient pas la plus légère trace d'oxyde de cobalt. On élimine la baryte par un excès d'acide sulfurique, et l'on précipite l'oxyde de nickel à l'état de pureté par une dissolution de potasse. (M. H. Rose.)

5° La dernière méthode que nous citerons est fondée sur la propriété que présente le cyanure double de nickel et de potassium d'être décomposé par les acides étendus, tandis que le composé correspondant de cobalt résiste à leur action.

On ajoute à la dissolution acide des deux oxydes, du cyanure de potassium jusqu'à ce que le précipité qui s'est d'abord formé se soit redissous. La liqueur est maintenue pendant quelques instants à l'ébullition, abandonnée ensuite au refroidissement, et sursaturée par de l'acide sulfurique étendu qui forme un précipité verdâtre.

La dissolution contient le cobalt à l'état de cyanure double alcalin, tandis que le précipité retient tout le nickel. (M. Liebig.)

19. ZINC.

Dosage. — Le zinc est ordinairement précipité de ses dissolutions à l'état de carbonate de zinc au moyen du carbonate de potasse; le précipité lavé et calciné donne de l'oxyde de zinc. Si la dissolution contient des sels ammoniacaux, on doit décomposer ces sels qui s'opposeraient à la précipitation complète du zinc; on verse alors un excès de carbonate alcalin, on évapore la liqueur à sec, et l'on dessèche fortement le résidu; en reprenant le produit de la dessiccation par l'eau, on obtient le carbonate de zinc à l'état insoluble.

Le sulfhydrate d'ammoniaque est souvent employé pour précipiter le zinc à l'état de sulfure; si la dissolution est neutre, on y verse immédiatement le sulfhydrate d'ammoniaque ; si elle est acide, on commence par la saturer avec de l'ammoniaque. Le sulfure de zinc étant bien lavé, on

le dissout dans l'acide chlorhydrique, et on précipite le zinc par le carbonate de potasse.

On profite en général de la solubilité de l'oxyde de zinc dans l'ammoniaque pour séparer cet oxyde d'un grand nombre d'oxydes métalliques.

Séparation du zinc et des métaux précédents.— Pour séparer le zinc des métaux alcalins, on commence par ajouter un excès d'ammoniaque dans la liqueur qui tient ces métaux en dissolution, et l'on y verse du sulfhydrate d'ammoniaque ; le zinc seul est précipité à l'état de sulfure. Il est préférable, lorsque cela est possible, de faire passer toutes les bases à l'état d'acétates et de traiter la dissolution par un courant d'hydrogène sulfuré qui ne précipite que le zinc.

La baryte et l'oxyde de zinc se séparent au moyen de l'acide sulfurique.

On sépare l'oxyde de zinc de la strontiane et de la chaux par les procédés qui servent à séparer l'oxyde de zinc des alcalis. On peut aussi précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque après avoir ajouté à la liqueur un excès d'ammoniaque.

Séparation du zinc et du magnésium. — On emploie le sulfhydrate d'ammoniaque, ou bien on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré, après avoir fait passer les deux bases à l'état d'acétates.

Séparation du zinc et de l'aluminium ou du glucinium. — On précipite l'oxyde de zinc et l'alumine par un excès de potasse de manière à redissoudre complétement le précipité, puis on fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique qui précipite seulement le zinc. On peut aussi faire passer les deux bases à l'état d'acétates et précipiter le zinc par l'hydrogène sulfuré.

Il existe dans la nature une combinaison d'alumine et d'oxyde de zinc qu'on désigne sous le nom de *spinelle zincifère* ou *gahnite* qui n'est attaqué ni par les acides ni par le carbonate de potasse en fusion. Pour le rendre soluble dans les acides, on le traite par la potasse au creuset d'argent ou par le carbonate de baryte.

Séparation du zinc, du zirconium, du thorium, de l'yttrium, du cérium. — On peut effectuer ces séparations en faisant passer toutes les bases à l'état de sulfates neutres, qu'on transforme en acétates au moyen de l'acétate de baryte. On ajoute de l'acide acétique libre à la dissolution, et l'on précipite le zinc par l'acide sulfhydrique. La dissolution ne doit pas contenir d'autre acide organique que l'acide acétique.

Séparation du zinc et du manganèse. — La méthode précédente permet de séparer exactement le zinc du manganèse. On peut aussi précipiter la dissolution qui renferme ces deux métaux par un excès de potasse de manière à redissoudre l'oxyde de zinc ; mais l'oxyde de manganèse ainsi séparé retient toujours une petite quantité d'oxyde de zinc que la potasse ne peut lui enlever.

Séparation du zinc et du fer. — On commence par faire passer le sel de fer au maximum. Lorsque l'oxyde de fer n'est mélangé que d'une petite quantité d'oxyde de zinc, on sépare aisément cet oxyde au moyen de l'ammoniaque; mais quand l'oxyde de zinc est en quantité considérable, l'oxyde de fer en retient toujours des traces. Il faut alors précipiter le fer par le succinate d'ammoniaque ou de soude, après avoir saturé la dissolution par un très léger excès d'ammoniaque.

On peut aussi employer le carbonate de chaux ou mieux de baryte comme pour séparer le manganèse et le fer.

Enfin, une des meilleures méthodes qu'on puisse mettre en usage pour séparer le zinc du fer, consiste à faire passer les deux métaux à l'état de sulfates qu'on précipite ensuite par l'acétate de baryte de manière à les changer en acétates. On fait passer dans la dissolution un courant d'acide sulfhydrique qui ne précipite que le zinc à l'état de sulfure. Le précipité présente d'abord une teinte verdâtre due à la formation d'un peu de sulfure de fer qui rentre en dissolution lorsqu'on chauffe la liqueur et qu'on la traite de nouveau par l'hydrogène sulfuré.

Séparation du zinc et du chrôme. — On effectue cette séparation en calcinant le composé qui renferme les deux métaux avec un mélange de nitre et de carbonate de potasse ou de soude ; le chrôme passe à l'état de chromate alcalin qu'on enlève en traitant par l'eau chaude la masse calcinée.

Séparation du zinc et du nickel ou du cobalt. — On fait passer les trois métaux à l'état d'acétates; on ajoute à la liqueur un excès d'acide acétique, et l'on précipite le zinc par un courant d'acide sulfhydrique.

La potasse ne dissout pas complétement l'oxyde de zinc lorsqu'il est mélangé avec les oxydes de nickel et de cobalt; ces deux derniers oxydes retiennent toujours un peu d'oxyde de zinc, même quand on les fait bouillir avec un excès de potasse. On peut séparer complétement le zinc en chauffant au rouge blanc, pendant une heure, les trois oxydes mélangés intimement avec du sucre purifié par plusieurs cristallisations. Les trois oxydes sont réduits et le zinc se volatilise complétement. (Berzelius.)

On peut aussi séparer le zinc du nickel et du cobalt en traitant les trois oxydes par un courant d'hydrogène à une température assez élevée pour réduire les oxydes de nickel et de cobalt, mais insuffisante pour décomposer l'oxyde de zinc. On traite ensuite le mélange des deux métaux et de l'oxyde de zinc par une dissolution de carbonate d'ammoniaque qui dissout complétement l'oxyde de zinc, pourvu qu'on la maintienne pendant deux jours en contact avec l'oxyde à la température de 40°. (M. Ullgren.)

20. CADMIUM.

Dosage. — Le cadmium est toujours dosé à l'état d'oxyde anhydre. On le précipite de ses dissolutions par le carbonate de potasse ; on obtient ainsi du carbonate de cadmium hydraté qu'on transforme en oxyde anhydre par la calcination. Cet oxyde étant très facile à réduire par le charbon et les matières organiques, et le cadmium étant volatil, il faut avoir soin que le précipité de carbonate de cadmium ne soit pas mélangé de papier à filtre.

Séparation du cadmium et des métaux précédents. — On sépare le cadmium de tous les métaux précédents en ajoutant un acide à la dissolution convenablement étendue d'eau et en y faisant passer un courant d'acide sulfhydrique. Le cadmium seul est précipité à l'état de sulfure. On lave le précipité avec soin ; on pourrait le dessécher et le peser ; mais comme il pourrait contenir du soufre provenant de la décomposition de l'acide sulfhydrique, il vaut mieux le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et précipiter le cadmium par le carbonate de potasse.

21. ÉTAIN.

Dosage. — L'étain se dose presque toujours à l'état d'acide métastannique. On fait bouillir avec un excès d'acide azotique concentré les alliages ou les dissolutions qui contiennent l'étain ; on évapore le mélange ; le résidu est lavé, puis calciné au rouge sombre dans un creuset de platine. Lorsque l'étain est allié à de l'antimoine, il faut recourir à un autre mode d'analyse (voy. *Antimoine*).

On peut également précipiter l'étain de ses dissolutions par l'acide sulfhydrique; on grille alors le sulfure dans un creuset de platine pour le transformer en acide métastannique, et l'on y jette de temps en temps un peu de carbonate d'ammoniaque, afin d'enlever plus facilement les dernières traces d'acide sulfurique que l'acide métastannique pourrait retenir.

Séparation de l'étain et des métaux précédents. — On peut séparer l'étain de tous les métaux dont nous avons parlé précédemment, au moyen de l'acide azotique qui transforme l'étain en acide métastannique insoluble et dissout tous les autres métaux. On peut aussi effectuer les mêmes séparations au moyen de l'acide sulfhydrique, excepté la séparation de l'étain et du cadmium qu'on opère par l'acide azotique ou par le sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout le sulfure d'étain sans attaquer le sulfure de cadmium.

22. TITANE.

Dosage. — Le titane est toujours dosé à l'état d'acide titanique anhydre. Cet acide est précipité par l'ammoniaque de ses dissolutions dans différents acides; il faut avoir soin de ne pas ajouter un grand excès d'ammoniaque qui dissoudrait une petite quantité d'acide titanique. On obtient ainsi un précipité volumineux qui a l'apparence de l'alumine en gelée; ce précipité diminue beaucoup de volume et prend une légère teinte brunâtre par la calcination.

Séparation du titane et des métaux précédents. — Les titanates alcalins se dissolvent sans résidu dans l'acide chlorhydrique; la dissolution s'opère plus facilement quand on chauffe légèrement; mais il faut avoir soin de ne pas trop élever la température, car il se formerait un précipité d'acide titanique qui ne pourrait plus se dissoudre. On sépare, au moyen de l'ammoniaque, l'acide titanique contenu dans les dissolutions qu'on obtient en traitant les titanates alcalins par l'acide chlorhydrique.

On sépare la baryte et la strontiane de l'acide titanique au moyen de l'acide sulfurique.

La séparation de l'acide titanique et de la chaux s'opère par l'ammoniaque; le même réactif peut servir à isoler l'acide titanique de la magnésie; on a soin d'ajouter à la dissolution une quantité de sel ammoniac suffisante pour que la magnésie ne soit pas précipitée.

Séparation du titane, de l'aluminium, du glucinium, de l'yttrium et du cérium. — On fait bouillir la dissolution qui contient ces métaux avec de l'acide sulfurique étendu; l'acide titanique se précipite après une ébullition suffisamment prolongée.

On ne connaît jusqu'à présent aucune méthode qui permette de séparer exactement l'acide titanique de la zircone et de la thorine.

Séparation du titane, du manganèse, du fer, du nickel, du cobalt et du zinc. — On ajoute à la dissolution un excès d'acide tartrique que l'on sature par un excès d'ammoniaque; on y verse ensuite du sulfhydrate d'ammoniaque qui ne précipite que les métaux autres que le titane. Les sulfures métalliques sont séparés par filtration; on évapore à sec la liqueur filtrée, et on calcine le résidu au contact de l'air de manière à brûler complétement le charbon de l'acide tartrique; si la dissolution ne contient pas d'autre matière fixe que l'acide titanique, le poids du résidu sera le poids même de cet acide.

On a souvent à analyser des combinaisons d'acide titanique et de protoxyde ou de peroxyde de fer qu'on trouve dans la nature. Ces composés peuvent être réduits par l'hydrogène à la température rouge; les oxydes

de fer sont ramenés à l'état métallique et l'acide titanique n'est pas altéré; on isole ce dernier acide en traitant le mélange par l'acide chlorhydrique étendu qui enlève complétement le fer métallique par une digestion prolongée à chaud. L'acide titanique reste à l'état insoluble. (M. Mosander.)

L'analyse des titanates de fer pourrait aussi être faite en séparant le fer par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Séparation du titane, du cadmium et de l'étain. — On effectue cette séparation au moyen de l'acide sulfhydrique qui ne précipite pas le titane des dissolutions acides où il entre sous la forme d'acide titanique.

23. PLOMB.

Dosage. — Le plomb est ordinairement dosé à l'état de sulfate. Quelquefois cependant on apprécie sa proportion dans les alliages en le précipitant par un carbonate soluble ou par un oxalate, et calcinant ces sels qui laissent un résidu d'oxyde de plomb pur.

Le dosage du plomb par l'acide sulfurique ou les sulfates solubles n'est exact qu'autant que la précipitation a été faite dans des liqueurs qui ne contiennent pas de chlorures solubles ou de matières organiques. La dissolution étendue d'eau est traitée par un léger excès d'acide sulfurique et abandonnée au repos pendant plusieurs heures; le précipité, après avoir été lavé avec de l'eau pure ou de l'eau alcoolisée, est calciné au rouge sombre dans un creuset de platine et pesé.

Lorsqu'il se trouve en même temps qu'un sel de plomb, dans une liqueur, de l'acide azotique, des sels ammoniacaux, des chlorures ou de l'acide chlorhydrique, pour opérer d'une manière complète la précipitation du métal, il faut évaporer la liqueur jusqu'à siccité avec un excès d'acide sulfurique, et reprendre le résidu par l'eau; ce résidu, lavé, séché et calciné, donne le poids du sulfate de plomb, d'où l'on déduit par le calcul la quantité de plomb qui se trouvait en dissolution.

Séparation du plomb et des métaux précédents. — On sépare le plomb de tous les métaux dont nous avons parlé précédemment, jusqu'au cadmium, en acidifiant par l'acide azotique la dissolution qui contient le plomb et les autres métaux, et précipitant le plomb par l'acide sulfhydrique. On ne doit pas employer l'acide chlorhydrique pour acidifier la liqueur, car cet acide précipiterait une partie du plomb à l'état de chlorure. Le précipité de sulfure de plomb est recueilli sur un filtre et lavé; comme il renferme souvent du soufre provenant de la décomposition de l'acide sulfhydrique on le transforme en sulfate en le traitant par l'acide azotique fumant; vers la fin de l'opération, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, et on calcine peu à peu jusqu'au rouge de

manière à chasser complétement l'excès d'acide. Il ne reste plus qu'à peser le sulfate de plomb.

Séparation du plomb et du cadmium. — On sépare ces deux métaux au moyen de l'acide sulfurique. On peut aussi faire bouillir le composé de plomb avec un excès d'une dissolution de cyanure de potassium; le plomb est complétement précipité, tandis que le cadmium reste en dissolution sous la forme de cyanure double de potassium et de cadmium. Ce dernier composé est précipité par l'hydrogène sulfuré; on peut aussi le traiter par l'acide chlorhydrique de manière à expulser complétement l'acide cyanhydrique et précipiter ensuite le chlorure de cadmium par le carbonate de potasse. Quant au précipité de cyanure de plomb, on le redissout dans l'acide azotique et on le précipite par l'oxalate ou le carbonate d'ammoniaque. (MM. Haidlen et Frésénius.)

Séparation du plomb et de l'étain. — On effectue cette séparation au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque qui redissout le sulfure d'étain et n'attaque pas le sulfure de plomb. Comme le bisulfure d'étain est plus soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque que le protosulfure, on doit faire usage de sulfhydrate d'ammoniaque contenant un excès de soufre, afin que l'étain passe à l'état de bisulfure.

Séparation du plomb et du titane. — Cette séparation s'opère au moyen de l'acide sulfhydrique qui ne précipite pas le titane d'une dissolution acide dans laquelle il existe à l'état d'acide titanique.

24. BISMUTH.

Dosage. — Le dissolvant qu'on doit employer de préférence pour attaquer un alliage dont le bismuth fait partie est l'acide azotique.

Pour doser le bismuth, on le précipite de ses dissolutions par un excès de carbonate d'ammoniaque. Une partie du précipité se redissout d'abord; mais, en abandonnant la liqueur à elle-même dans un endroit chaud, pendant quelques heures, tout le bismuth se précipite.

Après avoir lavé et séché le précipité, on le fait rougir dans un creuset de porcelaine. On obtient ainsi de l'oxyde de bismuth anhydre dont le poids fait connaître celui du bismuth.

Pour que le mode d'analyse que nous venons d'indiquer donne un résultat exact, il est nécessaire que la dissolution de bismuth ne renferme pas d'acide chlorhydrique, car le précipité retiendrait une proportion assez considérable de chlorure de bismuth. Dans ce cas, il faudrait précipiter le bismuth par du sulfhydrate d'ammoniaque qui formerait du sulfure de bismuth; ce sulfure lavé avec soin et encore humide serait traité par l'acide azotique à une douce chaleur; il se formerait du sulfate et de l'azotate de bismuth; la liqueur filtrée serait décomposée ensuite par le carbonate d'ammoniaque.

Séparation du bismuth et des métaux précédents. — On sépare l'oxyde de bismuth des alcalis en le précipitant par le carbonate d'ammoniaque. La séparation du bismuth et de tous les autres métaux qui suivent, jusqu'au cadmium, s'effectue au moyen de l'acide sulfhydrique; la dissolution doit être convenablement étendue d'eau; on y ajoute de l'acide acétique pour qu'elle ne soit point précipitée par l'eau.

Séparation du bismuth et du cadmium. — On peut séparer ces deux métaux au moyen de l'ammoniaque qui dissout l'oxyde de cadmium sans attaquer l'oxyde de bismuth.

Séparation du bismuth et de l'étain. — Cette séparation s'exécute au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, comme la séparation du plomb et de l'étain.

Séparation du bismuth et du titane. — On emploie l'acide sulfhydrique qui ne précipite pas les dissolutions acides contenant de l'acide titanique.

Séparation du bismuth et du plomb. — La potasse, qui dissout l'oxyde de plomb, ne peut toutefois servir à séparer exactement cet oxyde de l'oxyde de bismuth; les méthodes qu'on doit préférer pour effectuer cette séparation sont les suivantes :

1° On ajoute un excès d'acide sulfurique à la dissolution qui contient les deux oxydes, et on l'évapore jusqu'à ce que l'excès d'acide commence à se dégager par l'action de la chaleur; on reprend ensuite le mélange des deux sulfates par l'eau qui ne dissout que le sulfate de bismuth. La liqueur doit être suffisamment acide, sans quoi ce sulfate serait précipité par l'eau.

2° On dissout les deux métaux ou leurs oxydes dans de l'acide azotique étendu d'une petite quantité d'eau. On verse dans la dissolution de l'acide chlorhydrique, de manière à transformer complétement les azotates en chlorures; on ajoute ensuite de l'alcool concentré mêlé d'une petite quantité d'éther. La liqueur doit contenir un excès d'acide chlorhydrique; le chlorure de bismuth seul se dissout, tandis que le chlorure de plomb reste à l'état insoluble.

3° On précipite le bismuth et le plomb par le carbonate d'ammoniaque; les deux carbonates métalliques sont dissous dans l'acide acétique. On plonge dans la liqueur une lame de plomb pur qui précipite complétement le bismuth au bout de quelques heures; on recueille sur un filtre le bismuth précipité, on le lave avec de l'eau distillée et bouillie, on le redissout dans l'acide azotique et on le dose à la manière ordinaire. (M. Ullgren.)

25. ANTIMOINE.

Dosage. — L'antimoine est un métal dont le dosage présente d'assez grandes difficultés.

Pour faire entrer l'antimoine en dissolution, on doit le traiter par de l'eau régale contenant un excès d'acide chlorhydrique ; comme la plupart des dissolutions d'antimoine se décomposent lorsqu'on les étend d'eau, on doit les mélanger à un grand excès d'acide tartrique qui les préserve de cette décomposition.

On fait alors passer dans la dissolution de l'acide sulfhydrique qui précipite l'antimoine à l'état de sulfure ; une partie de ce sulfure reste d'abord en dissolution ; on doit maintenir la liqueur pendant quelque temps à une douce chaleur pour déterminer le dépôt de sulfure d'antimoine qui est alors complet.

Le sulfure d'antimoine étant une fois précipité, on le lave, on le sèche à une chaleur très douce, et l'on en détermine le poids ; mais cette pesée ne fait pas connaître la proportion d'antimoine ; car ce métal peut se trouver dans la dissolution à l'état de sesqui-oxyde d'antimoine Sb^2O^3, ou d'acide antimonique Sb^2O^5, et donne alors un sulfure d'antimoine correspondant à l'un ou à l'autre de ces degrés d'oxydation ; il faut nécessairement déterminer par l'analyse les quantités de soufre et de métal contenues dans le sulfure d'antimoine.

On peut employer pour cette détermination deux méthodes différentes.

Dans la première, on traite un poids connu de sulfure d'antimoine par l'acide azotique fumant, qui transforme le sulfure en acide sulfurique, en soufre, et en antimoniate d'antimoine. On apprécie la quantité d'acide sulfurique au moyen d'un sel de baryte ; on dissout l'antimoniate d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute de l'acide tartrique pour que la liqueur ne se trouble pas par l'eau, et l'on obtient un résidu de soufre que l'on pèse. On a donc déterminé le soufre du sulfure d'antimoine, en partie à l'état de soufre, et en partie à l'état de sulfate de baryte ; l'antimoine se dose par différence.

Dans la seconde méthode, on apprécie la quantité d'antimoine contenue dans le sulfure, en réduisant par l'hydrogène un poids connu de ce sulfure : l'expérience se fait dans une petite ampoule de verre que l'on chauffe à la lampe à alcool ; il se forme de l'acide sulfhydrique qui se dégage, et de l'antimoine métallique qui reste dans l'ampoule ; cette détermination n'est pas d'une grande exactitude, car on ne peut empêcher, dans la réaction de l'hydrogène sur le sulfure d'antimoine, la production d'une certaine quantité d'hydrogène antimonié qui se dégage avec l'acide sulfhydrique.

Séparation de l'antimoine et des métaux précédents. — La séparation de l'antimoine et des métaux alcalins et terreux s'opère au moyen de l'acide sulfhydrique. Il faut avoir soin de ne pas ajouter d'acide tartrique à la dissolution d'antimoine pour l'empêcher d'être précipitée par l'eau, car la présence de cet acide s'opposerait ensuite à la précipitation

des terres telles que l'alumine et la magnésie. On ajoute à la liqueur assez d'acide chlorhydrique pour que le trouble produit par l'eau disparaisse, et l'on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique.

Séparation de l'antimoine et du manganèse, du fer, du chrôme, du nickel, du cobalt et du zinc. — La meilleure méthode à suivre pour effectuer toutes ces séparations consiste dans l'emploi de l'acide sulfhydrique qui ne précipite que l'antimoine, quand on ajoute à la liqueur un excès d'acide tartrique. Les métaux, autres que l'antimoine, sont ensuite précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le chrôme n'étant pas précipité par ce réactif dans une liqueur qui contient de l'acide tartrique, on évapore à sec la dissolution et on calcine fortement le résidu de manière à le convertir en oxyde de chrôme qui est pur si la dissolution ne contenait pas d'autres corps fixes à une température élevée.

La précipitation du nickel s'opérant difficilement par le sulfhydrate d'ammoniaque en présence de l'acide tartrique, il vaut mieux éviter l'emploi de cet acide, comme quand il s'agit de séparer l'antimoine des métaux terreux.

Séparation de l'antimoine et du cadmium. — On sature la dissolution des deux métaux par un excès d'ammoniaque qui produit un abondant précipité; on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque, et on fait digérer le tout à une douce chaleur; le sulfure d'antimoine entre en dissolution et se sépare ainsi complétement du sulfure de cadmium.

Séparation de l'antimoine et de l'étain. — Voy. *Analyse des alliages d'antimoine et d'étain*, t. III, p. 170.

Séparation de l'antimoine et du titane. — Les liqueurs acides qui tiennent en dissolution de l'acide titanique n'étant pas précipitées par l'acide sulfhydrique, on emploie ce réactif pour séparer l'antimoine du titane.

Séparation de l'antimoine, du bismuth et du plomb. — On procède comme pour séparer l'antimoine et le cadmium.

26. CUIVRE.

Dosage. — Le réactif que l'on emploie ordinairement dans les analyses pour précipiter le cuivre de ses dissolutions est la potasse : l'oxyde de cuivre se précipite d'abord à l'état d'hydrate, et se transforme par l'ébullition en oxyde brun, anhydre, qui est lavé à l'eau bouillante, séché et pesé.

Il faut avoir le soin de peser le bi-oxyde de cuivre lorsqu'il est encore chaud; sans cette précaution, il condense une certaine quantité d'humidité qui augmente son poids.

On dose rarement le cuivre à l'état métallique en le précipitant de ses dissolutions par une lame de fer, parce qu'il est difficile d'empêcher que, pendant la dessiccation, une partie du cuivre ne se change en protoxyde.

Le cuivre est souvent précipité à l'état de sulfure par l'acide sulfhydrique; on lave alors le sulfure avec de l'eau contenant de l'acide sulfhydrique, pour éviter sa sulfatisation; on le redissout dans l'acide azotique et l'on précipite l'oxyde de cuivre par la potasse.

En parlant de l'analyse des alliages de cuivre, nous avons fait connaître un nouveau mode de dosage de ce métal par voie humide.

Séparation du cuivre et des métaux précédents. — On sépare le cuivre de tous les métaux précédents, jusqu'au cadmium, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution et en y faisant passer un courant d'acide sulfhydrique qui ne précipite que le cuivre.

Séparation du cuivre et du cadmium. — On précipite les deux métaux par un excès de carbonate d'ammoniaque; ce réactif redissout complétement le carbonate de cuivre et même un peu de carbonate de cadmium, qu'il laisse déposer quand on abandonne pendant quelque temps la dissolution au contact de l'air. (M. Stromeyer.)

Séparation du cuivre et de l'étain. — Voy. *Analyse du bronze*, tome III, page 212.

Séparation du cuivre et du titane. — On emploie l'acide sulfhydrique.

Séparation du cuivre et du plomb. — La potasse, qui dissout l'oxyde de plomb, ne peut être employée pour séparer avec une entière exactitude l'oxyde de cuivre de l'oxyde de plomb ; il est mieux d'employer l'acide sulfurique qui précipite seulement le plomb.

Séparation du cuivre et du bismuth. — On précipite ces deux métaux de leur dissolution par le carbonate d'ammoniaque ; on laisse digérer le précipité dans un endroit chaud avec un excès de carbonate d'ammoniaque qui dissout complétement l'oxyde de cuivre. On précipite ensuite l'oxyde de cuivre de cette dissolution au moyen de la potasse, en chauffant légèrement, afin de décomposer le carbonate d'ammoniaque.

Pour analyser un alliage de cuivre et de bismuth, la méthode qu'on doit préférer consiste à chauffer l'alliage dans un courant de chlore; le chlorure de bismuth se volatilise, on le recueille dans un récipient plein d'eau. Le chlorure de cuivre, qui est moins volatil, reste dans le tube; on le dissout dans de l'acide azotique étendu d'eau, de manière à faire passer le protochlorure de cuivre à l'état de bichlorure, et l'on précipite la dissolution par la potasse.

Séparation du cuivre et de l'antimoine. — On précipite la dissolution par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque qui redissout complétement le sulfure d'antimoine.

27. URANIUM.

Dosage. — L'uranium est précipité de ses dissolutions par l'ammoniaque. Le protoxyde ou le peroxyde d'uranium ainsi obtenus sont lavés

avec de l'eau contenant du sel ammoniac, calcinés au rouge vif, au contact de l'air, et transformés en oxyde noir. Comme cet oxyde absorbe l'oxygène au rouge sombre en se changeant en oxyde vert, on doit le refroidir promptement et à l'abri de l'air. Toutefois il se forme toujours une certaine quantité d'oxyde vert, en sorte que, pour doser l'uranium très exactement, on doit chauffer l'oxyde noir d'uranium dans un courant d'hydrogène qui le ramène à l'état de protoxyde anhydre ; ce corps étant pyrophorique, il faut le peser dans l'ampoule pleine d'hydrogène qui a servi à sa préparation.

Séparation de l'uranium et des métaux précédents. — On sépare l'uranium des métaux alcalins en précipitant ce métal par l'ammoniaque.

La baryte se sépare des oxydes d'uranium au moyen de l'acide sulfurique. Le même réactif sert à isoler la chaux et la strontiane des oxydes d'uranium ; il faut alors ajouter à la liqueur de l'alcool, qui dissout le sulfate d'uranium et laisse le sulfate de chaux ou de strontiane à l'état insoluble.

Séparation de l'uranium et du magnésium. — Il est très difficile de séparer complétement l'uranium du magnésium ainsi que du manganèse, du nickel, du cobalt et du zinc. On commence par faire passer le sel d'uranium au maximum au moyen de l'acide azotique ; puis on fait digérer la dissolution pendant trois jours avec un excès de carbonate de baryte qui ne précipite que le peroxyde d'uranium.

Séparation de l'uranium et de l'aluminium. — On fait passer l'oxyde d'uranium au maximum, et on le précipite par un excès de carbonate d'ammoniaque qui redissout complétement le carbonate d'uranium et laisse l'alumine à l'état insoluble.

Séparation de l'uranium, du manganèse, du nickel, du cobalt et du zinc. — On emploie le carbonate de baryte comme pour séparer l'uranium du magnésium. On peut aussi précipiter ces oxydes par le bicarbonate de potasse et laver le précipité avec une dissolution de bicarbonate de potasse tant que la liqueur est colorée en jaune ; le peroxyde d'uranium se dissout complétement dans le bicarbonate alcalin, tandis que les autres métaux restent à l'état de carbonates insolubles. (Ebelmen.)

La méthode suivante permet de séparer l'uranium des métaux nommés ci-dessus et même du fer. On fait bouillir la dissolution avec du sulfate d'ammoniaque qui précipite complétement l'uranium à l'état de sulfite basique d'une belle couleur jaune. (M. Berthier.)

Séparation de l'uranium et du fer. — On emploie la méthode précédente, ou bien on procède comme pour la séparation de l'alumine et des oxydes d'uranium.

Séparation de l'uranium, du cadmium, de l'étain, du plomb, du bismuth, de l'antimoine et du cuivre. — L'acide sulfhydrique précipite tous ces métaux, excepté l'uranium, de leurs dissolutions acides.

28. TUNGSTÈNE.

Dosage. — Le tungstène est dosé à l'état d'acide tungstique anhydre. Lorsqu'une dissolution ne contient pas d'autre corps fixe que l'acide tungstique, on l'évapore à sec et l'on calcine fortement le résidu ; le poids de ce résidu donne le poids de l'acide tungstique que contenait la dissolution.

On doit toujours chercher à ramener au cas précédent le dosage du tungstène. Lorsque l'acide tungstique est combiné avec les alcalis, il n'est pas complétement séparé de ces combinaisons par l'action des acides énergiques. On ne peut pas non plus séparer entièrement le tungstène d'une dissolution au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque ; ce réactif, ajouté en excès, redissout le sulfure de tungstène, et si l'on verse dans la liqueur un acide étendu, le sulfure se précipite de nouveau, mais une partie reste en dissolution.

Séparation du tungstène et des métaux précédents. — La séparation du tungstène et des métaux alcalins est fort difficile à effectuer d'une manière complète. Les acides énergiques ne précipitent point entièrement l'acide tungstique des tungstates alcalins. Pour séparer l'oxyde de tungstène ou l'acide tungstique des alcalis, on fond avec du soufre le composé à analyser et on le soumet à l'action d'un courant de chlore ; il se forme ainsi du perchlorure de tungstène qui se volatilise et se sépare des chlorures alcalins.

Séparation du tungstène, du baryum, du strontium, du calcium et du magnésium. — On analyse les tungstates alcalino-terreux et terreux en les réduisant en poudre fine et les fondant avec trois ou quatre fois leur poids de carbonate de potasse ou de soude dans un creuset de platine. En traitant par l'eau la masse fondue, on dissout le tungstate alcalin qui s'est formé, tandis que le carbonate terreux reste à l'état insoluble.

On peut aussi, pour analyser les tungstates facilement attaquables par les acides, décomposer ces sels par un acide énergique, puis les faire digérer pendant longtemps avec un excès d'une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, et enfin porter la liqueur à l'ébullition. On obtient ainsi un tungstate alcalin soluble et un carbonate terreux insoluble.

Le tungstate de chaux (schéelin calcaire) peut être analysé par une autre méthode qui consiste à le décomposer par l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique concentré ; on évapore presque à siccité, et l'on traite le résidu par l'alcool, qui ne dissout que l'azotate de chaux ou le chlo-

rure de calcium et laisse l'acide tungstique. La chaux est ensuite précipitée de la dissolution alcoolique par l'acide sulfurique.

Séparation du tungstène, de l'aluminium, du glucinium, etc. — On emploie l'ammoniaque pour séparer l'acide tungstique de l'alumine et des autres terres qui sont entièrement insolubles dans l'ammoniaque. Toutefois cette séparation ne paraît pas pouvoir être effectuée ainsi d'une manière complète.

Ces oxydes entrent en dissolution avec le tungstate alcalin ; pour les précipiter, il faut recourir à l'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque comme ci-dessus.

On peut aussi attaquer les minéraux tungstifères par le bisulfate de potasse. On réduit le minéral à analyser en une poudre très fine dont on mêle 1 partie avec 4 à 5 parties de bisulfate de potasse. Le mélange est maintenu en fusion au rouge obscur ; en reprenant la masse par l'eau, on obtient une dissolution de différents sulfates métalliques et une combinaison insoluble d'acide sulfurique, d'acide tungstique et de potasse. Ce précipité n'est point séparé de la liqueur ; on y ajoute de l'ammoniaque, puis du sulfhydrate d'ammoniaque qui redissout le sulfure de tungstène et précipite les autres métaux que l'on dose à la manière ordinaire. Le poids de l'acide tungstique se détermine alors par différence.

On ne connaît jusqu'à présent aucune méthode permettant de séparer exactement le tungstène des métaux dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Lorsqu'une combinaison tungstifère est attaquable par l'acide chlorhydrique, on peut évaporer à sec le mélange d'acide tungstique et des différents chlorures métalliques, et reprendre le résidu par l'alcool, qui dissout les chlorures et laisse l'acide tungstique. Ce procédé permet de séparer le tungstène d'un grand nombre de métaux.

Le plus grand nombre des minéraux qui renferment du tungstène sont attaqués complétement par l'acide chlorhydrique quand on les fait digérer avec cet acide pendant un temps suffisant, après les avoir réduits en poudre impalpable. Dans ce cas, la majeure partie de l'acide tungstique reste à l'état insoluble ; la dissolution en retient une petite quantité qu'on sépare au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque qui précipite les métaux étrangers et redissout le sulfure de tungstène. On voit que cette méthode ne peut servir à séparer le tungstène des métaux dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, comme l'étain, l'antimoine, etc.

Lorsque les minéraux qui contiennent du tungstène ne sont attaqués que très lentement par les acides, comme cela a lieu pour le wolfram (tungstate de fer et de manganèse), on les fond avec trois ou quatre fois leur poids de carbonate de potasse ou de soude ; il se forme ainsi un tungstate alcalin qu'on sépare en traitant par l'eau la masse fondue.

29. MOLYBDÈNE.

Dosage. — Le molybdène est toujours dosé sous la forme de bisulfure MbS^2. On le précipite de ses dissolutions par l'acide sulfhydrique, soit qu'il existe en combinaison avec les bases à l'état d'acide molybdique, soit qu'il se trouve uni aux acides. On obtient de cette manière un polysulfure de molybdène qu'on ramène à l'état de bisulfure en le chauffant dans un courant d'hydrogène. Pour précipiter complétement le molybdène par l'acide sulfhydrique, on doit faire chauffer la liqueur à plusieurs reprises en y versant une dissolution saturée d'acide sulfhydrique jusqu'à ce qu'elle ne présente plus une teinte bleuâtre qui indique qu'il reste une certaine quantité de molybdène non précipité.

Le sulfhydrate d'ammoniaque sert également à précipiter le molybdène de ses dissolutions; comme ce réactif redissout complétement le sulfure de molybdène, on sature ensuite cette dissolution par l'acide chlorhydrique qui précipite de nouveau le sulfure de molybdène qu'on traite par l'hydrogène comme ci-dessus.

Séparation du molybdène et des métaux précédents. — Le sulfhydrate d'ammoniaque sert à séparer le molybdène de tous les métaux dont les dissolutions ne sont pas précipitées par ce réactif, ou dont les sulfures ne sont pas solubles dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque. On ne connaît pas de méthodes qui permettent de séparer exactement le molybdène des métaux qui ne rentrent pas dans l'une de ces deux catégories. La séparation de l'acide molybdique et des alcalis ou des terres peut s'effectuer par le sulfhydrate d'ammoniaque; on peut aussi décomposer les molybdates par l'acide azotique, évaporer à sec et reprendre par l'eau qui dissout les azotates alcalins ou terreux et laisse l'acide molybdique. Enfin, la décomposition des molybdates peut être opérée par la fusion avec le carbonate de potasse ou de soude; en traitant par l'eau la masse fondue, on obtient un molybdate alcalin soluble et un carbonate terreux insoluble.

30. VANADIUM.

Dosage. — On dose le vanadium à l'état de protoxyde en réduisant l'acide vanadique ou les autres oxydes de vanadium par l'hydrogène.

On dose aussi le vanadium à l'état d'acide vanadique; lorsque cet acide est le seul corps fixe qui entre dans une dissolution, on l'évapore à sec, on calcine au rouge le résidu dont le poids n'est autre que celui de l'acide vanadique.

Séparation du vanadium et des métaux précédents. — On peut séparer le vanadium de la plupart des métaux précédents en se fondant

sur la propriété que possède le sulfhydrate d'ammoniaque de précipiter les dissolutions de vanadium et de redissoudre le précipité.

On ne peut pas employer directement l'acide sulfurique pour séparer l'acide vanadique de la baryte et de l'oxyde de plomb. On attaque le vanadate de baryte ou de plomb par le bisulfate de potasse en fusion; la masse fondue est reprise par l'eau qui dissout du vanadate et du bisulfate de potasse, et laisse du sulfate de baryte ou de plomb.

La séparation complète de l'acide vanadique et des alcalis présente de grandes difficultés. La meilleure méthode consiste à dissoudre le vanadate alcalin dans l'acide chlorhydrique; on ajoute à la dissolution du sucre qui réduit l'acide vanadique; la liqueur est colorée en bleu; on la précipite par l'ammoniaque, on lave le précipité avec une eau ammoniacale et on le calcine. Une petite quantité de vanadium reste en dissolution. (Berzelius.)

31. TANTALE (NIOBIUM, etc.).

Dosage. — Le tantale est dosé à l'état d'acide tantalique. La meilleure manière de décomposer les minéraux qui contiennent de l'acide tantalique consiste à les fondre avec du bisulfate de potasse. On fait bouillir la masse fondue avec de l'eau à plusieurs reprises; l'acide tantalique reste à l'état insoluble, tandis que les bases qui étaient combinées avec cet acide passent à l'état de sulfates solubles.

Séparation du tantale et des métaux précédents. — Le traitement par le bisulfate de potasse en fusion peut être employé pour séparer le tantale de la plupart des autres métaux. Nous avons indiqué (t. III, p. 259), à propos de la préparation de l'acide tantalique, la méthode à suivre pour enlever à cet acide les traces d'étain, de tungstène et de fer qu'il retient ordinairement.

Pour séparer l'acide tantalique et l'acide titanique qui se rencontrent quelquefois dans le même minéral, on mêle intimement les deux acides avec du sucre; le mélange est carbonisé et soumis à l'action d'un courant de chlore. Il se forme des chlorures anhydres de titane et de tantale qu'on recueille dans de l'eau; en ajoutant de l'acide sulfurique, l'acide tantalique se précipite et l'acide titanique reste en dissolution. (M. Wœhler.)

32. MERCURE.

Dosage. — Il est assez difficile de doser exactement le mercure par voie humide; en général, on analyse les sels de mercure en chauffant dans un tube de verre à analyse organique le composé mercuriel avec

un excès de chaux, et en condensant les vapeurs de mercure dans un tube à boules contenant une petite quantité d'eau destinée à faciliter la condensation des vapeurs de mercure. (M. Ettling.)

Pour chasser les vapeurs de mercure qui restent dans l'appareil à la fin de l'opération et les faire rendre dans le tube condensateur, on met à l'extrémité du tube à analyse un bicarbonate qui, en se décomposant par la chaleur, produit un courant d'acide carbonique; on peut aussi faire communiquer le tube à analyse avec un appareil à hydrogène sec. (M. Millon.)

Le poids du tube à boules a été déterminé avant l'analyse; quand l'opération est terminée, on enlève l'eau qui se trouve dans le tube condensateur, on pèse le tube de nouveau, et l'on peut apprécier ainsi la quantité de mercure qui se trouvait dans le composé.

Dans quelques analyses, comme dans celles des azotates de mercure, il faut remplacer la chaux par du cuivre métallique, afin de décomposer les vapeurs nitreuses qui agiraient sur le mercure condensé dans le tube à boules.

On peut aussi doser le mercure à l'état de protochlorure, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à sa dissolution, et en y versant une dissolution de formiate de potasse ou de soude; on laisse digérer le tout à la température de 60 à 80° pendant plusieurs jours. Une chaleur plus forte opérerait la réduction complète du sel de mercure à l'état métallique. Le protochlorure de mercure est recueilli sur un filtre, lavé et séché à une température peu élevée.

Séparation du mercure et des métaux précédents. — On emploie l'acide sulfhydrique pour séparer le mercure de tous les métaux qui ne sont pas précipités de leurs dissolutions acides par ce réactif.

Séparation du mercure et du cadmium. — On effectue cette séparation en précipitant le mercure à l'état de protochlorure au moyen de l'acide chlorhydrique et d'un formiate alcalin.

Séparation du mercure et de l'étain. — On sépare ces deux métaux au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout le sulfure d'étain et n'attaque pas le sulfure de mercure.

Séparation du mercure et du plomb. — On fait passer les deux métaux à l'état de chlorures (chlorure de plomb et bichlorure de mercure), et l'on traite le mélange des deux chlorures par l'alcool, qui dissout le bichlorure de mercure et laisse le chlorure de plomb à l'état insoluble.

Cette méthode est plus exacte que celle qui consiste à transformer les deux métaux en sulfate; le sulfate de mercure étant décomposable par l'eau, il faut que le mélange contienne une quantité d'acide sulfurique suffisante pour que cette décomposition n'ait plus lieu; de plus, le sulfate

de plomb doit être lavé avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique jusqu'à ce que le sel de mercure soit complétement enlevé.

Séparation du mercure et du bismuth. — On peut séparer le mercure et le bismuth en faisant chauffer la dissolution des deux métaux avec de l'acide phosphoreux (ou de l'acide phosphatique) qui réduit complétement le mercure à l'état métallique sans altérer le sel de bismuth.

Séparation du mercure et de l'antimoine. — On se sert du sulfhydrate d'ammoniaque comme pour séparer le mercure et l'étain.

Séparation du mercure et du cuivre. — On précipite le mercure à l'état de protochlorure au moyen de l'acide chlorhydrique et du formiate de potasse.

Séparation du mercure, du titane et de l'uranium. — On emploie l'acide sulfhydrique, qui ne précipite pas les dissolutions acides des trois derniers métaux.

Séparation du mercure, du tungstène, du molybdène et du vanadium. — Cette séparation peut s'effectuer au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, qui ne dissout pas le sulfure de mercure et dissout les sulfures de tungstène, de molybdène et de vanadium.

33. ARGENT.

Dosage. — L'argent contenu dans des alliages est ordinairement dosé par la *coupellation* ou la *voie humide;* mais dans les analyses on apprécie souvent la proportion de ce métal en le précipitant à l'état de chlorure par un léger excès d'acide chlorhydrique : pour faciliter le dépôt du chlorure d'argent, on acidifie la liqueur au moyen de l'acide azotique ; on lave le précipité sur un petit filtre qu'on sèche ensuite dans une étuve. Comme il serait difficile d'enlever le chlorure, sans en laisser une certaine quantité sur le papier, on brûle le filtre dans une petite capsule de porcelaine.

Pour éviter l'erreur qui pourrait provenir de la réduction partielle du chlorure d'argent par les gaz hydrogénés provenant de la combustion du papier, on mouille le chlorure avec quelques gouttes d'eau régale, et on le calcine une seconde fois. Le poids du résidu, abstraction faite des cendres du filtre qu'il faut en déduire, donne le poids du chlorure d'argent pur, et par conséquent celui de l'argent.

Dans les analyses, il est plus exact de précipiter l'argent par l'acide chlorhydrique plutôt que par des chlorures alcalins qui forment avec le chlorure d'argent des chlorures doubles ayant une certaine solubilité dans l'eau.

La calcination du chlorure d'argent dans une capsule de porcelaine peut donner lieu à une perte de chlorure d'argent qui est entraîné par

les gaz provenant de la combustion du papier; il est mieux de verser la liqueur contenant le chlorure d'argent dans un tube de verre pesé et effilé à son extrémité. Le précipité caillebotté de chlorure d'argent est bientôt arrêté à la pointe du tube, et le liquide passe clair; on dessèche le tube avec soin dans un autre tube plus grand et on le pèse. Pour éviter l'action de la lumière sur le chlorure d'argent, on peut entourer le tube de papier noir. (M. de Marignac.)

Séparation de l'argent et des métaux précédents. — L'argent peut être séparé de la plupart des autres métaux en le précipitant par l'acide chlorhydrique de ses dissolutions. On peut employer cette méthode pour séparer l'argent du plomb; mais il faut avoir soin d'opérer dans une liqueur étendue afin que le chlorure de plomb reste en dissolution; de plus, la liqueur ne doit pas contenir un grand excès d'acide chlorhydrique, car le chlorure de plomb est très peu soluble dans une eau chargée d'acide chlorhydrique.

On sépare également l'argent du mercure au moyen de l'acide chlorhydrique; si le sel de mercure est au minimum, on commence par le faire passer au maximum en le traitant par le chlore.

L'acide sulfhydrique est assez fréquemment employé dans les analyses pour séparer l'argent des métaux dont les dissolutions acides ne sont pas précipitées par ce réactif.

Nous avons fait connaître (t. III, p. 331) l'opération de la coupellation qui sert à séparer l'argent de plusieurs métaux facilement oxydables.

34. OR.

Dosage. — L'or est toujours dosé à l'état métallique. On le précipite de ses dissolutions au moyen du sulfate de protoxyde de fer ou de l'azotate de protoxyde de mercure; on peut aussi employer l'acide oxalique; dans ce dernier cas, l'or réduit se présente sous la forme de lamelles jaunes et brillantes, tandis que l'or précipité par le sel de fer ou de mercure est une poudre amorphe d'un brun foncé. Le corps que l'on emploie pour réduire la dissolution d'or doit être laissé en digestion avec cette dissolution pendant deux ou trois jours à une chaleur modérée; l'or se précipite complétement; il est ensuite lavé, calciné et pesé.

Séparation de l'or et des métaux précédents. — Pour séparer l'or de la plupart des métaux dont nous avons déjà parlé, on le ramène à l'état métallique par les méthodes indiquées ci-dessus. Lorsqu'on se sert d'acide oxalique, il faut avoir soin que la liqueur contienne un excès d'acide chlorhydrique, autrement l'or serait mélangé d'oxalates métalliques.

L'acide sulfhydrique précipite complétement l'or de ses dissolutions;

ce réactif peut être employé pour séparer l'or des métaux, tels que le fer, le manganèse, etc. Le sulfhydrate d'ammoniaque dissout aisément le sulfure d'or; cette propriété peut servir à séparer l'or des métaux, tels que le cuivre, le bismuth, le plomb, le cadmium, dont les sulfures ne se dissolvent pas dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Nous avons fait connaître, en traitant des alliages d'or, les méthodes qu'on emploie pour séparer l'or de l'argent, du plomb et du cuivre.

35. PLATINE.

Dosage. — On précipite quelquefois le platine à l'état métallique en réduisant ses dissolutions par l'azotate de protoxyde de mercure ou mieux par un formiate alcalin. Mais le plus souvent le platine est précipité à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque ou de potassium. On doit opérer avec des dissolutions concentrées et y ajouter de l'alcool afin que le chloroplatinate se précipite complétement; on le lave avec de l'alcool faible tenant en dissolution un peu de chlorhydrate d'ammoniaque ou de chlorure de potassium; on le soumet ensuite à la calcination qui le transforme en platine pur ou en un mélange de platine et de chlorure de potassium. Ce dernier sel est enlevé par un lavage à l'eau. Au lieu de calciner le chloroplatinate, il est préférable de le réduire par un courant d'hydrogène lorsque son poids dépasse quelques décigrammes.

Séparation du platine et des métaux précédents. — On sépare le platine de la plupart des autres métaux en le précipitant à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque ou de potassium. La propriété que possède l'acide sulfhydrique de précipiter le platine de ses dissolutions acides, ou le sulfure de platine de se dissoudre dans le sulfhydrate d'ammoniaque, peut aussi servir à séparer le platine des métaux qui ne se comportent pas de cette manière avec l'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque.

36. OSMIUM.

Dosage. — L'osmium est toujours dosé à l'état métallique. Lorsque l'osmium fait partie d'une combinaison entièrement soluble dans l'eau régale, on traite cette combinaison par l'eau régale dans une cornue de verre, en ayant soin de condenser dans un récipient convenablement refroidi les vapeurs qui se produisent; tout l'osmium se réunit dans le récipient, sous la forme d'acide osmique, avec une certaine quantité d'une liqueur acide provenant de la distillation de l'eau régale.

Pour précipiter l'osmium de cette dissolution, on la sature presque complétement par un alcali et l'on y fait passer un excès d'acide sulfhy-

drique. On abandonne la liqueur au repos pendant plusieurs jours jusqu'à ce que le précipité de sulfure d'osmium se soit déposé complétement. Le sulfure d'osmium est ensuite lavé, séché et pesé ; mais comme il retient facilement l'humidité, et que d'ailleurs il s'oxyde un peu à l'air, ce mode de dosage n'est pas très exact.

Il est préférable de précipiter l'osmium par le mercure métallique en présence de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un précipité formé de protochlorure de mercure, d'un amalgame d'osmium à l'état pulvérulent et de mercure métallique contenant très peu d'osmium. On soumet le mélange à l'action d'un courant d'hydrogène dans une boule de verre qu'on chauffe avec une lampe à alcool; le mercure et le protochlorure de mercure se volatilisent et laissent l'osmium métallique sous la forme d'une poudre noire dont on détermine le poids. La liqueur sur laquelle on a fait agir le mercure retient encore un peu d'osmium qu'on isole en saturant la liqueur avec de l'ammoniaque, l'évaporant à sec et calcinant le résidu. (Berzelius.)

On peut précipiter l'osmium de ses dissolutions dans les acides ou dans les alcalis au moyen de l'acide formique que produit avec ces dissolutions un précipité pulvérulent, bleu foncé, d'osmium métallique. (M. Dœbereiner.)

La meilleure méthode à employer pour doser l'osmium et le séparer des métaux avec lesquels il est ordinairement uni dans la mine de platine, consiste à soumettre cette mine à un grillage dans un courant d'oxygène ; l'osmium se volatilise alors à l'état d'acide osmique qui se condense dans une dissolution concentrée de potasse : cet osmiate de potasse est réduit ensuite par quelques gouttes d'alcool et transformé en osmite de potasse insoluble dans une liqueur alcoolisée. (Fremy.)

37. IRIDIUM (et RUTHÉNIUM).

Dosage. — L'iridium se dose exactement comme le platine à l'état de chloro-iridate de potassium ou d'ammoniaque.

Séparation de l'iridium et des métaux précédents.—On opère comme pour séparer le platine des mêmes métaux.

En parlant de l'extraction du platine, nous avons indiqué le moyen que l'on emploie pour séparer le platine et l'iridium.

Pour la séparation de l'osmium et de l'iridium, voyez ce que nous avons dit du traitement de l'osmiure d'iridium, tome III, page 439.

On sépare le ruthénium des métaux précédents en profitant de la solubilité de son oxyde dans la potasse.

38. RHODIUM.

Dosage. — On dose le rhodium à l'état métallique ; on verse dans la dissolution qui le contient un excès de carbonate de soude, on évapore à sec et l'on calcine le résidu au rouge. En reprenant par l'eau la masse calcinée, on obtient un résidu d'oxyde de rhodium qu'on réduit par un courant d'hydrogène. (Berzelius.)

Séparation du rhodium et des métaux précédents. — La séparation du rhodium et des métaux alcalins s'effectue aisément ; on fait passer les métaux à l'état de chlorures, et l'on chauffe le mélange dans un courant d'hydrogène qui ne réduit que le chlorure de rhodium.

Le rhodium, allié à certains métaux, peut en être séparé en fondant l'alliage avec du bisulfate de potasse qui attaque le rhodium et le transforme en sulfate double de rhodium et de potasse qu'on enlève par l'eau.

L'acide sulfhydrique ne précipite pas entièrement le rhodium de ses dissolutions. Quand on veut opérer la séparation du rhodium et du fer, on précipite le rhodium aussi complétement que possible par l'acide sulfhydrique. On filtre pour séparer le sulfure de rhodium ; on verse de l'ammoniaque dans la liqueur filtrée afin de précipiter le fer qu'on a d'abord fait passer au maximum ; le peroxyde de fer se sépare complétement, mais il entraîne avec lui du rhodium que l'on sépare en soumettant le mélange à l'action d'un courant d'hydrogène qui ramène le rhodium et le fer à l'état métallique ; ce dernier métal est dissous par l'acide chlorhydrique qui n'attaque pas le rhodium. Quant aux dissolutions qui renferment encore du rhodium, on en sépare ce métal à la manière ordinaire. (Berzelius.)

On sépare le rhodium du platine et de l'iridium au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque, qui ne précipite que les deux derniers métaux.

39. PALLADIUM.

Dosage. — On dose le palladium à l'état métallique. Ce métal est précipité de ses dissolutions sous la forme de cyanure de palladium au moyen d'une dissolution de cyanure de mercure ; la liqueur ne doit pas renfermer un excès d'acide. Le précipité de cyanure de palladium est transformé par la calcination en palladium métallique dont on détermine le poids.

Séparation du palladium et des métaux précédents. — On se fonde sur l'insolubilité du cyanure de palladium pour séparer le palladium des métaux qui jouissent de propriétés analogues à celles de ce métal.

Le palladium, étant complétement précipité par l'acide sulfhydrique, peut être facilement séparé des métaux dont les dissolutions ne sont pas précipitées par ce réactif.

Pour séparer le palladium des autres métaux, on peut encore avoir recours à la solubilité de son oxyde dans l'ammoniaque.

II. RECHERCHE, SÉPARATION ET DOSAGE DES MÉTALLOÏDES.

Lorsque les métalloïdes, libres ou combinés, sont à l'état gazeux, on suit les méthodes que nous exposerons plus loin sous le nom d'*analyse des gaz*. Nous allons traiter ici de l'analyse des corps liquides ou solides qui renferment un ou plusieurs métalloïdes.

La plupart des méthodes employées pour effectuer la séparation des métalloïdes entre eux ont été développées dans le premier volume, à propos de l'analyse des différents composés formés par les métalloïdes entre eux. Ainsi, pour la séparation du chlore et de l'hydrogène, voyez *Analyse de l'acide chlorhydrique*, etc.

1. OXYGÈNE.

L'oxygène est ordinairement dosé par différence dans les analyses minérales comme dans les analyses organiques.

2. HYDROGÈNE. — 3. AZOTE.

L'hydrogène et l'azote sont dosés le plus souvent par les méthodes dont nous parlerons dans le quatrième volume, à l'article *Analyse organique.*

4. CHLORE.

Dosage. — Le chlore est ordinairement dosé à l'état de chlorure d'argent quand il entre dans des combinaisons solubles dans l'eau ou décomposables par l'action de ce liquide. Pour analyser les chlorures insolubles ou peu solubles, on suit d'autres méthodes.

On analyse le chlorure d'argent en réduisant un poids connu de ce corps par l'hydrogène à l'aide de la chaleur. On pèse l'argent métallique, après avoir eu soin de continuer l'action de l'hydrogène jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait complétement cessé.

Cette méthode peut être employée pour analyser le chlorure de plomb.

La composition du protochlorure de mercure se détermine en traitant un poids connu de ce corps par une dissolution de potasse pure, qui pré-

cipite l'oxyde de mercure ; le chlorure de potassium reste en dissolution ; on filtre pour séparer l'oxyde de mercure, et l'on précipite le chlore par l'azotate d'argent.

Pour doser le chlore à l'état de chlorure d'argent, on doit suivre les précautions qui ont été indiquées à propos du dosage de l'argent.

5. BROME.

Dosage. — Le brôme est dosé dans les analyses absolument de la même manière que le chlore.

Séparation du brôme et du chlore.—On ne connaît point de méthode qui permette d'effectuer cette séparation d'une manière exacte. Une des plus employées consiste à précipiter ensemble le chlore et le brôme par l'azotate d'argent. On recueille le mélange de chlorure et de bromure d'argent, on le pèse et on le chauffe dans un courant de chlore qui déplace le brôme en formant du chlorure d'argent. Connaissant le poids du chlorure d'argent ainsi formé et celui du mélange de chlorure et de bromure, on peut déterminer par le calcul les quantités de chlore et de brôme qui entrent dans ce mélange.

On peut aussi réduire par le zinc ou le fer métallique le mélange de chlorure ou de bromure d'argent ; le poids de l'argent métallique permet de calculer les quantités de chlore et de brôme contenues dans le mélange.

6. IODE.

Dosage. — Les méthodes employées pour le dosage du chlore et du brôme s'appliquent également à la détermination de l'iode.

Séparation de l'iode et du chlore. — On peut effectuer cette séparation comme celle du chlore et du brôme. On peut aussi traiter le mélange d'iodure et de chlorure d'argent par l'ammoniaque, qui ne dissout que le premier de ces deux corps, pourvu qu'on n'emploie pas un très grand excès d'ammoniaque.

On peut aussi précipiter l'iode des composés solubles dans lesquels il entre à l'état de proto-iodure de cuivre ; on fait usage, à cet effet, d'une dissolution de sulfate de cuivre saturée d'acide sulfureux.

L'iode peut encore être précipité à l'état d'iodure de palladium au moyen d'un sel de palladium.

Lorsque de très petites quantités de bromures et d'iodures métalliques sont mélangées avec des chlorures, comme dans les eaux de la mer, on précipite d'abord la majeure partie du chlore en ajoutant de l'azotate d'argent avec précaution ; on sépare le chlorure d'argent, puis on achève de précipiter la liqueur dans laquelle les bromures et iodures se sont concentrés, car ils ne commencent à se décomposer que quand tout le

chlore est précipité. De cette manière, on obtient un mélange de chlorure, de bromure et d'iodure d'argent dans lequel la proportion de ces deux derniers corps est plus considérable que si l'on n'eût pas séparé le premier précipité.

7. FLUOR.

Dosage. — Le fluor est toujours dosé par différence. C'est ainsi que pour faire l'analyse du fluorure de calcium, on transforme en sulfate de chaux un poids connu de ce corps en le traitant par un excès d'acide sulfurique; connaissant le poids du sulfate de chaux obtenu et la composition de ce sel, on détermine le poids du calcium contenu dans le fluorure, et l'on considère la différence entre ce poids et le poids du fluorure comme représentant le poids du fluor uni au calcium.

8. SOUFRE.

Dosage. — Le soufre est le plus souvent dosé à l'état de sulfate de baryte.

Pour analyser les sulfures métalliques, on les traite par l'acide azotique ou par l'eau régale. Les métaux entrent en dissolution, et le soufre est transformé complétement en acide sulfurique au bout d'un temps suffisamment long. On abrége cette opération en recueillant et pesant le soufre qui s'est déposé à l'état de liberté lorsque la dissolution des métaux s'est complétement effectuée. On précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, et le poids du soufre contenu dans ce sulfate est ajouté au poids du soufre déterminé directement.

On peut aussi transformer le soufre en acide sulfurique en fondant 1 partie du sulfure réduit en poudre fine avec 3 parties d'azotate et 3 parties de carbonate de potasse ou de soude. Lorsque le sulfure métallique contient un grand excès de soufre, cette méthode peut donner des résultats inexacts, car une petite quantité de soufre se volatilise sans être attaquée par l'azotate alcalin.

Pour les précautions qu'on doit observer pour recueillir, sécher et peser le sulfate de baryte, voyez ce qui a été dit à l'article *Dosage du baryum*.

Les sulfures solubles dans l'eau dégagent de petites quantités d'hydrogène sulfuré quand on les traite par l'acide azotique, même lorsque cet acide est fumant. La méthode précédente ne donne pas dans ce cas des résultats fort exacts. Il vaut mieux traiter les sulfures solubles par un acide étendu qui transforme tout le soufre en acide sulfhydrique dont on détermine la proportion en mesurant son volume ou en l'absorbant par une dissolution d'acétate de plomb ou mieux de bichlorure de cuivre ammoniacal. Le sulfure de plomb peut être pesé directement; le sulfure

de cuivre est transformé en sulfate, qu'on précipite ensuite par un sel de baryte.

Les sulfures d'or et de platine étant ramenés à l'état métallique par l'action de la chaleur, il suffit, pour les analyser, de soumettre à la calcination un poids connu de ces sulfures.

Les sulfures multiples et les sulfosels doivent être analysés par une autre méthode qui consiste à les chauffer au rouge sombre dans un courant de chlore sec. Il se forme ainsi des chlorures métalliques et des chlorures de soufre. On recueille dans de l'eau ces derniers composés ainsi que ceux des chlorures métalliques qui se volatilisent complétement à la chaleur d'une lampe à alcool. On recueille et l'on pèse le soufre provenant de la décomposition des chlorures de soufre; on dose également le soufre qui se trouve dans la dissolution à l'état d'acide sulfurique. On analyse ensuite le mélange de chlorures métalliques qui a passé à la distillation ou celui qui est resté dans la boule de verre où l'on a chauffé le composé sulfuré.

On détermine la composition des acides oxygénés du soufre par la méthode que nous avons exposée en faisant l'histoire de chacun de ces acides (voy. tome Ier).

9. SÉLÉNIUM.

Dosage. — On dose ordinairement le sélénium à l'état de liberté. Quand ce corps existe dans une dissolution à l'état d'acide sélénieux, on réduit cet acide par l'acide sulfureux; à cet effet, on rend la dissolution acide en y versant de l'acide chlorhydrique, et l'on y ajoute un sulfate alcalin; on chauffe la liqueur jusqu'à l'ébullition, de manière que le sélénium, qui se présente sous la forme d'une poudre rouge très divisée, prenne de l'agrégation et puisse être plus facilement recueilli et pesé.

Lorsque le sélénium se trouve à l'état d'acide sélénique, on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique le composé à analyser jusqu'à ce que tout dégagement de chlore ait cessé. L'acide sélénique est alors ramené à l'état d'acide sélénieux qu'on réduit par l'acide sulfurique comme ci-dessus.

On peut aussi précipiter l'acide sélénique à l'état de séléniate de baryte. Dans quelques cas, il est avantageux de transformer l'acide sélénieux en acide sélénique, en fondant avec de l'azotate de potasse les composés dans lesquels entre cet acide; le sélénium est alors dosé à l'état de séléniate de baryte.

Les séléniures métalliques sont analysés en les traitant par l'acide azotique ou l'eau régale; le sélénium est ainsi transformé en acide sélénieux qu'on réduit par l'acide sulfureux. Avant d'ajouter le sulfite alcalin, on a soin de décomposer l'acide azotique en excès en faisant chauffer la liqueur avec de l'acide chlorhydrique.

L'acide sélénieux étant précipité d'une liqueur acide par l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de sélénium, on peut séparer ainsi le sélénium des métaux tels que le fer et le zinc qui ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré en présence d'un acide libre. Le sulfure de sélénium étant soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, on emploie ce réactif pour séparer le sélénium des métaux tels que le plomb, le cuivre, l'argent, etc., dont les oxydes se dissolvent dans les sulfures alcalins.

10. TELLURE.

Dosage. — Le tellure est dosé à l'état de liberté par les méthodes qui servent au dosage du sélénium. On peut le séparer de la plupart des métaux au moyen de l'acide sulfhydrique ou du sulfhydrate d'ammoniaque en opérant dans les mêmes circonstances que pour le sélénium.

Quand le tellure existe à l'état d'acide tellurique dans une dissolution, on le précipite quelquefois à l'état de tellurate d'argent basique.

11. PHOSPHORE.

Dosage. — Le phosphore est dosé à l'état de phosphate de plomb ou de phosphate de fer basique. Dans le premier cas, le phosphore est transformé en acide phosphorique quand il se trouve à un état d'oxydation inférieure; on y parvient facilement au moyen de l'acide azotique; on ajoute ensuite à la liqueur un excès d'oxyde de plomb, on évapore à sec, on calcine le résidu dont le poids diminué du poids de l'oxyde de plomb employé fait connaître celui de l'acide phosphorique et par conséquent du phosphore. Cette méthode ne peut être appliquée que lorsque le composé phosphoré n'est accompagné d'aucune base fixe ni d'aucun corps capable de former avec l'oxyde de plomb une combinaison que la chaleur rouge ne transformerait pas en oxyde de plomb pur.

Lorsque l'acide phosphorique est mélangé d'autres acides tels que l'acide sulfurique qui forment avec l'oxyde de plomb des sels indécomposables par la chaleur, on le précipite à l'état de phosphate basique de peroxyde de fer. On dissout un poids connu de fer pur dans l'acide azotique; on ajoute à cette dissolution celle qui contient l'acide phosphorique, et l'on y verse un grand excès d'ammoniaque. Le peroxyde de fer, qui doit être en excès, se précipite en entraînant tout l'acide phosphorique; le précipité est calciné au rouge et pesé; en retranchant de son poids le poids du peroxyde de fer (qu'on calcule au moyen du poids du fer métallique employé), on a le poids de l'acide phosphorique.

Les sels solubles de magnésie mélangés de chlorhydrate d'ammoniaque

servent à reconnaître la présence de l'acide phosphorique dans une liqueur; mais le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien qui se orme dans cette circonstance ne peut servir à doser l'acide phosphorique, car il se dissout en partie dans les sels de magnésie. Comme il est insouble dans une liqueur qui contient un phosphate en dissolution, il peut, au contraire, servir à doser la magnésie.

L'analyse des phosphates présente souvent de grandes difficultés. La manière la plus exacte de doser l'acide phosphorique consiste ordinairement à déterminer le poids de toutes les autres substances et à doser l'acide phosphorique par différence.

12. ARSENIC.

Dosage. — L'arsenic peut quelquefois être dosé à l'état d'arséniate de plomb, dans les mêmes circonstances où le phosphore est dosé à l'état de phosphate de plomb. Le plus souvent, l'arsenic est précipité par l'acide sulfhydrique de ses dissolutions; quand on est sûr que ces dissolutions ne contiennent que de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique, on calcule le poids de l'arsenic d'après le poids du sulfure dont la composition correspond à l'un de ces deux acides. Il faut ordinairement analyser le précipité de sulfure d'arsenic; on y parvient par les méthodes employées pour l'analyse des sulfures métalliques dont nous avons parlé plus haut.

Les dissolutions qui contiennent de l'acide arsénique ne sont précipitées que très lentement par l'hydrogène sulfuré. La transformation de l'acide arsénique en sulfure est beaucoup plus rapide quand on se sert du sulfhydrate d'ammoniaque; ce réactif redissout le précipité de sulfure d'arsenic; on se fonde sur cette propriété pour séparer l'arsenic des métaux dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Dans certains cas, il est avantageux de précipiter l'arsenic à l'état d'arséniate basique de peroxyde de fer. On opère alors exactement comme pour le phosphore (voy. plus haut).

13. CARBONE.

Dosage. — Pour doser le carbone, on le transforme presque toujours en acide carbonique. Nous exposerons avec détails les méthodes que l'on emploie pour effectuer cette transformation quand il s'agit d'analyser les matières organiques.

Pour analyser un carbonate, on en décompose un poids connu par un acide; lorsque le dégagement d'acide carbonique a complétement cessé, on pèse le résidu et la perte de poids fait connaître la quantité

d'acide carbonique. Le carbonate à analyser est introduit dans un flacon avec un tube fermé à un bout contenant de l'acide chlorhydrique; on ferme le flacon avec un bouchon traversé par un tube rempli de chlorure de calcium. On détermine exactement le poids de l'appareil tout entier, puis on incline le flacon de manière que l'acide arrive au contact du carbonate; l'humidité que le gaz entraîne avec lui est retenue par le chlorure de calcium, en sorte que la perte de poids représente exactement le poids de l'acide carbonique qui s'est dégagé.

On peut aussi analyser les carbonates solubles en les précipitant par un sel de chaux ou mieux de baryte; le poids du carbonate de chaux ou de baryte ainsi formé fait connaître celui de l'acide carbonique.

14. BORE.

Dosage. — Le bore est toujours dosé à l'état d'acide borique. L'analyse des combinaisons dans lesquelles entre cet acide présente souvent de grandes difficultés; dans quelques cas, lorsque l'acide borique existe dans une dissolution avec de l'acide azotique ou un autre acide qui ne soit pas susceptible de se combiner avec l'oxyde de plomb à la chaleur rouge, on peut doser l'acide borique à l'état de borate basique de plomb; on procède alors comme pour déterminer les acides phosphorique et arsénique au moyen de l'oxyde de plomb.

On analyse les borates métalliques en déterminant le poids de l'acide borique par différence, après avoir dosé séparément chacune des bases qui entrent dans ces borates, dont la composition est quelquefois très complexe.

15. SILICIUM.

Dosage. — C'est toujours à l'état d'acide silicique que l'on dose le silicium. Pour analyser les minéraux qui contiennent de l'acide silicique, on les traite directement par l'acide chlorhydrique ou par l'acide azotique quand ils sont attaquables par ces acides; tels sont les minéraux connus sous les noms d'*orthite*, *cérite*, *gadolinite*, *écume de mer*, etc. La plupart des silicates naturels ou artificiels ne sont pas attaqués par les acides; on les traite alors comme nous l'avons indiqué à propos de l'analyse du verre (voy. t. II, p. 364 et suivantes).

Comme application des règles précédentes, nous allons indiquer la marche à suivre pour l'analyse de deux mélanges qu'on rencontre fréquemment dans les applications.

1. *Analyse d'un mélange contenant de la silice, de l'alumine, de la glucine, de la chaux et de l'oxyde de fer.*

La substance à analyser est attaquée au rouge sombre dans un creuset d'argent par 3 ou 4 fois son poids de potasse à l'alcool; le résidu est traité par l'eau et par un excès d'acide chlorhydrique.

Tous les oxydes se dissolvent. La liqueur est évaporée à siccité dans une capsule de porcelaine; le résidu repris à chaud par l'acide chlorhydrique faible, laisse la silice à l'état insoluble; on détermine le poids de cet acide.

La liqueur est mêlée à du sel ammoniac et à de l'ammoniaque caustique qui précipite toutes les bases, à l'exception de la chaux. Le précipité est séparé de la liqueur et lavé. La liqueur et les eaux de lavage traitées par l'oxalate d'ammoniaque laissent précipiter la chaux à l'état d'oxalate.

Le précipité formé d'alumine, de glucine et d'oxyde de fer, est mis en ébullition avec un grand excès de potasse caustique qui redissout l'alumine et la glucine en laissant le sesqui-oxyde de fer hydraté, qu'on lave et qu'on calcine.

La dissolution alcaline contenant l'alumine et la glucine est sursaturée par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, et mêlée à un grand excès de carbonate d'ammoniaque qui dissout la glucine. Il ne reste qu'à laver l'alumine, à la chauffer au rouge et à la peser.

La liqueur contenant la glucine laisse précipiter cette base, par une longue ébullition ou par une évaporation à sec.

2. *Analyse d'un mélange contenant des oxydes de fer, de manganèse, de zinc, de cadmium, de cuivre, de plomb, de bismuth, de mercure, d'étain et d'antimoine.*

Lorsque plusieurs sels métalliques se trouvent mêlés dans une même liqueur, le principe de l'analyse qualitative consiste en général à subdiviser ces métaux en deux ou trois groupes, et à examiner ensuite séparément les métaux qui constituent chacun de ces groupes.

L'emploi de l'acide sulfhydrique et du sulfhydrate d'ammoniaque permet d'établir ces subdivisions.

Supposons en effet que l'on fasse passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution métallique complexe; plusieurs métaux seront précipités par ce réactif, et d'autres ne seront pas précipités; il

restera donc en dissolution des métaux non précipitables par l'acide sulfhydrique qui constitueront le premier groupe.

Le précipité formé par l'acide sulfhydrique, pourra être traité par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout plusieurs sulfures métalliques.

On obtiendra ainsi deux nouveaux groupes de métaux qui comprendront, l'un les métaux dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, et l'autre les métaux dont les sulfures se dissolvent dans un excès de ce réactif.

On aura donc divisé les métaux en trois groupes :

1° Métaux précipitables par l'acide sulfhydrique;

2° Métaux dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque;

3° Métaux dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Ces trois subdivisions étant une fois établies, on opérera la séparation des métaux qui se trouvent dans chaque groupe, en faisant intervenir certains caractères tirés des propriétés de chaque métal; ainsi le plomb sera précipité par l'acide sulfurique à l'état de sulfate insoluble; l'argent à l'état de chlorure d'argent insoluble, etc.

Nous appliquerons les principes généraux que nous venons d'exposer à l'analyse d'un mélange contenant les métaux suivants : Fer, manganèse, zinc, cadmium, cuivre, plomb, bismuth, mercure, étain et antimoine.

Ces métaux étant dissous dans l'eau régale, on y fait passer un excès d'acide sulfhydrique qui les précipite, à l'exception du fer, du manganèse et du zinc.

La liqueur filtrée contenant les trois métaux qui ne sont pas précipités par l'acide sulfhydrique, est mise en ébullition avec une petite quantité d'acide azotique, afin de suroxyder le sel de fer qui a été ramené au minimum par l'acide sulfhydrique; on traite alors cette liqueur à froid par un excès de carbonate de baryte qui précipite le sesqui-oxyde de fer; pour séparer cet oxyde de l'excès de carbonate de baryte, on lave le précipité avec soin, et on le reprend par l'acide sulfurique qui forme du sulfate de baryte insoluble et du sulfate de peroxyde de fer soluble.

La dissolution du sel de fer est alors traitée par l'ammoniaque qui précipite le peroxyde de fer.

En traitant la liqueur acide par le carbonate de baryte, il s'est formé une certaine quantité de sel de baryte soluble; on peut se débarrasser de la baryte en ajoutant dans la dissolution de l'acide sulfurique.

On sépare le zinc du manganèse par les deux méthodes suivantes :

1° On verse dans la liqueur un excès de potasse qui précipite le manganèse à l'état d'hydrate de protoxyde de manganèse, et qui dissout

l'oxyde de zinc. L'oxyde de manganèse, lavé et calciné à l'air, est pesé à l'état d'oxyde rouge Mn^3O^4 ; quant à l'oxyde de zinc, on sature d'abord la liqueur alcaline par un excès d'acide chlorhydrique, et on le précipite par du carbonate de potasse ; le carbonate de zinc lavé et calciné donne de l'oxyde de zinc.

2° Pour séparer le zinc du manganèse, on peut ajouter à la liqueur qui contient les deux sels, un excès d'acétate de soude, et faire passer dans la dissolution un courant d'acide sulfhydrique ; le zinc est seul précipité, tandis que le manganèse reste en dissolution ; ces deux métaux étant une fois séparés l'un de l'autre, on les dose par les méthodes ordinaires.

Après avoir ainsi reconnu et dosé le fer, le manganèse, et le zinc, on procède à la séparation des métaux qui ont été précipités par l'acide sulfhydrique.

Le mélange des divers sulfures métalliques est mis en digestion avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout les sulfures d'antimoine et d'étain.

Ces deux sulfures sont précipités par un acide, redissous dans l'eau régale ; l'étain et l'antimoine sont ensuite séparés l'un de l'autre par une méthode qui a été donnée en traitant de l'antimoine.

Il ne reste plus qu'à opérer la séparation des sulfures insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, c'est-à-dire des sulfures de cadmium, de cuivre, de plomb, de bismuth et de mercure.

Ce mélange, chauffé à une température rouge, laisse dégager tout le sulfure de mercure.

Le résidu de la calcination traité par de l'acide azotique donne des sulfates de cadmium, de cuivre et de bismuth, qui sont solubles, et du sulfate de plomb insoluble que l'on sépare par filtration.

Un excès d'ammoniaque ajouté dans la liqueur précipite l'oxyde de bismuth.

Pour séparer le cuivre du cadmium, on sursature la liqueur par une grande quantité d'ammoniaque caustique, on la porte à l'ébullition, et l'on y verse du sulfure de sodium jusqu'au moment où la dissolution cesse d'être colorée. Le cuivre se précipite le premier à l'état d'oxysulfure noir, que l'on peut séparer par le filtre ; en continuant à ajouter du sulfure de sodium, le cadmium se dépose à l'état de sulfure jaune.

ANALYSE DES GAZ.

GÉNÉRALITÉS SUR LES GAZ.

Le nombre des fluides élastiques, comparé à celui des solides et des liquides, est extrêmement faible; car dans l'état actuel de la chimie ce nombre ne s'élève pas à 40.

Parmi ces gaz, il n'y en a que 7 qui se rencontrent dans la nature à l'état de liberté. Ce sont les gaz oxygène, azote, acide carbonique, gaz oléfiant, gaz ammoniac, acide sulfureux ; les autres sont des produits de laboratoire.

Les gaz se distinguent très facilement les uns des autres quand ils sont isolés. Il suffit ordinairement de consulter leurs propriétés physiques, leur action sur l'air ou sur l'eau et sur les dissolutions alcalines, pour les caractériser.

Les gaz colorés sont en petit nombre. Ce sont le chlore, l'acide hypochlorique, l'acide chloreux et l'acide hypochloreux.

La plupart des gaz ont une odeur plus ou moins forte et caractéristique. Les seuls gaz inodores sont l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, le protoxyde d'azote et les carbures d'hydrogène.

Plusieurs gaz produisent, à l'air, des fumées blanches dues à leur action sur la vapeur aqueuse contenue dans l'atmosphère. Ces gaz sont les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, les fluorures de bore, de silicium, le chlorure de bore.

On connaît plusieurs gaz alcalins, l'ammoniaque, l'éthyliaque, etc. Nous ne parlerons que de l'ammoniaque.

Les liquides dans lesquels on recueille les gaz sont surtout le mercure et l'eau : dans des cas très rares on se sert d'eau salée ou d'huile.

Le mercure ne dissout aucun gaz, mais il agit chimiquement sur plusieurs fluides élastiques ; il les absorbe tantôt complétement, tantôt en partie en les décomposant ; tels sont le chlore, les acides chloreux et hypochloreux, l'acide iodhydrique.

Il existe un très grand nombre de gaz qui sont solubles dans l'eau ou décomposables par ce liquide.

Gaz décomposés par l'eau.

1° Acide chloroxycarbonique. .	$COCl$	+	HO	=	HCl	+	CO^2;
2° Chlorure de bore	BCl^3	+	$3HO$	=	$3HCl$	+	BO^3;
3° Fluorure de bore	BFl^3	+	$3HO$	=	$3HFl$	+	BO^3;
4° Fluorure de silicium.	$3(SiFl^3)$	+	$3HO$	=	SiO^3	+	$(SiFl^3)^2,(HFl)^3$.

Le cyanogène se décompose dans l'eau, mais avec lenteur et seulement par l'action de la lumière.

Gaz qui sont trop solubles pour pouvoir être recueillis sur l'eau.

Ce groupe comprend les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfureux, hypochloreux, le gaz ammoniac, le monohydrate de méthylène (éther méthylique C^2H^3O).

Lorsqu'un gaz attaque le mercure, et qu'il est soluble dans l'eau, on le recueille dans des flacons bien desséchés et remplis d'air. C'est ainsi que l'on prépare à l'état gazeux le chlore et les acides hypochloreux et iodhydrique.

Pour analyser facilement les mélanges gazeux, M. Thenard a proposé d'examiner, d'une manière générale, l'action que la potasse et l'air exercent sur eux. Il a partagé les gaz en plusieurs groupes dont l'étude devient très simple.

On reconnaît si un gaz est soluble dans une dissolution de potasse, en introduisant dans un tube quelques centimètres cubes de ce gaz, et en y faisant passer une petite quantité de la liqueur alcaline. On agite le tube, et l'on reconnaît si le gaz s'est dissous, ou s'il n'a pas sensiblement diminué de volume.

Pour constater l'inflammabilité d'un gaz, il suffit d'approcher une allumette enflammée de l'orifice d'un tube ou d'une éprouvette contenant une petite quantité du gaz que l'on examine.

Les gaz solubles dans une dissolution de potasse constituent un premier groupe.

Les gaz insolubles dans la potasse en forment un second, et chacun de ces groupes comprend : 1° des gaz inflammables ; 2° des gaz non inflammables.

On peut donc partager les gaz en quatre classes :

1° *Gaz absorbables par une dissolution de potasse et non inflammables.*

Acide chlorhydrique.	Acide chloreux.
Acide bromhydrique.	Acide hypochlorique.
Acide iodhydrique.	Chlore.
Acide carbonique.	Chlorure de cyanogène.
Acide sulfureux.	Fluorure de silicium.
Acide chloroxycarbonique.	Fluorure de bore.
Acide hypochloreux.	Chlorure de bore.

2° *Gaz absorbables et inflammables.*

Acide sulfhydrique.	Cyanogène.
Acide sélénhydrique.	Monohydrate de méthylène.
Acide tellurhydrique.	

3° *Gaz non absorbables par une dissolution de potasse et non inflammables.*

Oxygène.	Protoxyde d'azote.
Azote.	Deutoxyde d'azote.

4° *Gaz non absorbables et inflammables.*

Hydrogène.	Hydrogène bicarboné.
Hydrogène phosphoré.	Bicarbure d'hydrogène.
Hydrogène arsénié.	Méthylène.
Oxyde de carbone.	Fluorhydrate de méthylène.
Hydrogène protocarboné.	Chlorhydrate de méthylène.

Lorsqu'on se propose de reconnaître un gaz, il faut donc rechercher d'abord à quel groupe il appartient, et consulter ensuite les caractères des gaz qui composent ce groupe.

Nous rappellerons ici en quelques mots les propriétés caractéristiques des principaux gaz.

PREMIÈRE DIVISION.

Gaz absorbables par la potasse et non inflammables.

1° *Acide chlorhydrique.* — Fumant, très acide, très soluble dans l'eau; sa dissolution forme avec l'azotate d'argent un précipité blanc, caillebotté, devenant violet à la lumière, soluble dans l'ammoniaque et les hyposulfites alcalins. Le chlore est sans action sur l'acide chlorhydrique.

2° *Acide bromhydrique.* — Fumant, très acide, très soluble dans l'eau, décomposé par le chlore avec dégagement de vapeurs de brôme d'un jaune orangé. Sa dissolution se comporte avec l'azotate d'argent comme celle de l'acide chlorhydrique.

3° *Acide iodhydrique.* — Fumant, très soluble dans l'eau, très acide, décomposé lentement par le mercure qui absorbe l'iode et dégage l'hydrogène; formant avec les sels d'argent un précipité à peine soluble dans l'ammoniaque; détruit subitement par le chlore qui en dégage des vapeurs violettes d'iode; se colorant en brun au contact de l'air humide.

4° *Fluorure de silicium.* — Fumant, acide, donne avec l'eau qui l'absorbe, un dépôt de silice gélatineuse et une dissolution d'acide hydrofluosilicique.

5° *Fluorure de bore.* — C'est le plus fumant de tous les gaz; il est absorbé par l'eau en quantité très considérable; il noircit immédiatement le papier en lui enlevant de l'eau.

6° *Acide carbonique.* — Inodore, ne fume pas à l'air, l'eau en dissout à peu près son volume, et rougit faiblement le tournesol. Il forme avec l'eau de chaux un précipité blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide carbonique.

7° *Acide sulfureux.* — Odeur piquante, caractéristique. Sa dissolution exposée à l'air, ou mêlée avec de l'acide azotique, forme avec les sulfates solubles un précipité blanc de sulfate de baryte. L'acide sulfureux est absorbé par le borax, par le bi-oxyde de manganèse, et surtout par l'acide plombique avec lequel il forme du sulfate de plomb. La solution aqueuse d'acide sulfureux, mêlé avec de l'acide chlorhydrique, attaque le zinc en dégageant de l'hydrogène et de l'acide sulfhydrique; la liqueur précipite alors en noir les sels de plomb.

8° *Chlorure de bore.* — Fumant à l'air, acide, absorbé en forte proportion par l'eau. La dissolution contient un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide borique ; elle précipite les sels d'argent : lorsqu'après avoir évaporé cette dissolution à siccité, on traite le résidu par l'alcool, ce liquide acquiert la propriété de brûler avec une flamme verte.

9° *Acide chloroxycarbonique.* — Odeur piquante, particulière; décomposé par l'eau en acide chlorhydrique et en acide carbonique.

10° *Acide hypochloreux.* — Couleur d'un jaune orangé peu intense. Odeur vive particulière qui rappelle celle du chlore. Absorbée en grande quantité par l'eau, cette dissolution dégage du chlore avec une vive effervescence quand on la traite par l'acide chlorhydrique :



$$ClO + HCl = HO + 2Cl.$$

Ce gaz est détonant.

11° *Acide chloreux.* — Jaune verdâtre, moins soluble dans l'eau et beaucoup plus stable que l'acide hypochloreux. L'eau saturée d'acide chloreux est d'un jaune d'or; elle contient 5 à 6 fois son volume de ce gaz, et elle n'attaque ni l'or, ni l'antimoine.

L'acide chloreux détone quand on le chauffe, en donnant 2 volumes de chlore et 3 volumes d'oxygène.

12° *Acide hypochlorique.* — Jaune foncé, légèrement verdâtre, d'une odeur qui rappelle en même temps le chlore et le caramel : l'eau en dissout environ 8 fois son volume; ce gaz détone violemment par l'action d'une légère chaleur.

13° *Chlore.* — Jaune verdâtre; odeur caractéristique. L'eau en prend environ 3 fois son volume à + 8°. Le chlore se distingue des trois gaz précédents, surtout parce qu'il ne détone pas, et que, même après avoir été chauffé, il est entièrement absorbé par les alcalis. Il détruit les couleurs végétales, s'unit à l'arsenic et à l'antimoine avec incandescence; il se combine à volumes égaux avec l'hydrogène.

14° *Chlorure de cyanogène.* — Odeur piquante provoquant le larmoiement; neutre aux réactifs; décomposé par la potasse avec laquelle il forme du chlorure de potassium et du cyanate de potasse; ce dernier sel, sous l'influence d'un excès d'alcali, produit un dégagement d'ammoniaque.

DEUXIÈME DIVISION.

Gaz absorbables par la potasse et non inflammables.

1° *Acide sulfhydrique.* — Odeur fétide, caractéristique ; il brûle avec une flamme bleue en produisant, le plus souvent, un dépôt de soufre. L'eau en dissout 3 fois son volume. Il noircit l'argent, précipite en noir les sels de plomb et de cuivre ; il est décomposé par le chlore en produisant de l'acide chlorhydrique et un dépôt de soufre.

2° *Acide sélénhydrique.* — Odeur fétide ; il est décomposé par le chlore et laisse déposer du sélénium sous la forme d'une poudre d'un rouge cinabre. Par l'action de l'air humide, il produit de l'eau et un dépôt de sélénium. Il forme avec les sels de zinc un précipité couleur de chair.

3° *Acide tellurhydrique.* — Il produit un dépôt de tellure sous la forme d'une poussière brune d'un aspect métallique, lorsqu'on le mêle avec de l'air humide ou qu'on le traite par le chlore.

4° *Cyanogène.* — Odeur vive, particulière, qui affecte les yeux ; il brûle avec une flamme pourpre ; le produit de cette combustion précipite l'eau de chaux.

Monohydrate de méthylène. — Odeur éthérée, agréable ; il est neutre aux réactifs colorés, soluble dans l'alcool et l'esprit de bois. Il est inflammable et le gaz résultant de sa combustion précipite l'eau de chaux.

TROISIÈME DIVISION.

Gaz non absorbables par la potasse et non inflammables.

1° *Oxygène.* — Presque insoluble dans l'eau, sans odeur ; il rallume une allumette présentant encore un point en ignition, s'unit sous l'influence d'une étincelle électrique ou du platine divisé au double de son volume d'hydrogène, rend le bi-oxyde d'azote rutilant, en le transformant en acide hypo-azotique.

2° *Azote.* — Incolore, inodore ; il éteint les corps en combustion. Comme il n'y a que quatre gaz non absorbables par la potasse et non inflammables, et que l'azote est compris au nombre de ces quatre gaz, on ne peut le confondre qu'avec l'oxygène, le protoxyde et le bi-oxyde d'azote ; la distinction est facile à établir, puisque les deux premiers activent la combustion, tandis que l'azote l'empêche, et que le bi-oxyde d'azote devient rutilant au contact de l'air.

3° *Protoxyde d'azote.* — Rallume les corps en combustion comme l'oxygène, mais avec moins de vivacité, soluble dans le double environ de son volume d'eau ; décomposé au rouge, dans une cloche courbe, par certains corps avides d'oxygène, comme le sulfure de baryum, en laissant

un résidu d'azote dont le volume est égal à celui qu'occupait le gaz avant sa décomposition.

4° *Deutoxyde d'azote.* — Il devient rutilant au contact de l'oxygène; il est absorbé par les sels de protoxyde de fer, et leur donne une couleur brune; il est décomposé comme le protoxyde d'azote, par les corps avides d'oxygène, et laisse un résidu d'azote égal à la moitié de son propre volume.

QUATRIÈME DIVISION.

Gaz non absorbables par la potasse et inflammables.

1° *Hydrogène.* — Inodore lorsqu'il est pur, mais ordinairement mêlé à des substances étrangères qui lui communiquent une odeur alliacée; presque insoluble dans l'eau, produisant en brûlant une flamme peu éclairante; s'unit avec la moitié de son volume d'oxygène, sous l'influence de la mousse de platine.

2° *Hydrogène phosphoré.* — Odeur fortement alliacée. Sa flamme est très vive et très éclairante et produit en brûlant des fumées épaisses d'acide phosphorique; il brûle aussi par le contact du chlore; forme un précipité brun avec les sels de cuivre et d'argent, et se trouve absorbé en quantité considérable.

3° *Hydrogène arsénié.* — Odeur nauséabonde, flamme alliacée, d'un jaune livide, accompagnée d'un dépôt arsenical d'un brun marron. L'air humide et l'eau de chlore en séparent l'arsenic.

4° *Oxyde de carbone.* — Il brûle avec une flamme bleue, en se transformant en acide carbonique qui précipite l'eau de chaux.

5° *Hydrogène protocarboné.* — Gaz des marais. Il brûle avec une flamme bleuâtre beaucoup moins éclairante que celle de l'hydrogène bicarboné; il est presque insoluble dans l'acide sulfurique concentré. Il exige, pour se transformer en acide carbonique et en eau, deux fois son volume d'oxygène et donne son propre volume d'acide carbonique.

6° *Hydrogène bicarboné.* — Il brûle avec une flamme blanche très éclairante; forme avec le chlore un liquide huileux (liqueur des Hollandais); il est très soluble dans l'acide sulfurique monohydraté; il exige, pour brûler, trois fois son volume d'oxygène, et donne deux fois son volume d'acide carbonique.

7° *Bicarbure d'hydrogène.* — Insoluble dans l'eau, très soluble dans l'acide sulfurique, soluble dans l'alcool et les huiles grasses; sa flamme est très éclairante; il exige, pour brûler, six volumes d'oxygène, et produit quatre volumes d'acide carbonique.

8° *Méthylène.* — Ce gaz est à peine connu. Il absorbe, pour brûler, une fois et demie son volume d'oxygène, et produit son propre volume d'acide carbonique.

GAZ QUI SE DÉCOMPOSENT MUTUELLEMENT.

Il existe un grand nombre de gaz qui se décomposent mutuellement, et ne peuvent, par conséquent, exister simultanément dans les mélanges gazeux. Certains gaz réagissent les uns sur les autres en l'absence de la lumière et de l'humidité; mais dans un grand nombre de cas, l'intervention de la lumière et de l'eau est nécessaire pour amener une décomposition.

Les gaz qui contiennent un ou plusieurs éléments combustibles, c'est-à-dire du carbone, de l'hydrogène, du phosphore, du soufre, etc., ne peuvent exister en présence de l'oxygène à une température élevée, ou sous l'influence d'une étincelle électrique. Leur analyse est fondée sur cette décomposition même. L'acide carbonique seul fait exception, parce qu'il représente le dernier terme de l'oxydation du carbone. Ce que nous allons dire se rapportera aux gaz considérés à la température ordinaire :

1° L'oxygène sec ou humide ne peut exister avec le bi-oxyde d'azote ;

2° L'oxygène humide décompose les hydrogènes phosphoré et arsénié, ainsi que les acides sulfhydrique, tellurhydrique et sélénhydrique, les acides bromhydrique, iodhydrique, et même à la longue l'acide chlorhydrique; l'acide sulfureux est changé par l'oxygène humide en acide sulfurique ;

3° Le chlore sec ne peut exister, à la lumière directe ou même diffuse, avec l'hydrogène. Il décompose dans l'obscurité le gaz oléfiant, et sous l'influence de la lumière, le gaz des marais, le bicarbure d'hydrogène, le méthylène, les hydrogènes phosphoré et arsénié. Il détruit instantanément les acides sulfureux, bromhydrique, iodhydrique, sulfhydrique, sélénhydrique, tellurhydrique, le bi-oxyde d'azote, l'ammoniaque et le cyanogène; il s'unit à l'oxyde de carbone pour former de l'acide chloroxycarbonique ;

4° Les acides hypochloreux, chloreux et hypochlorique produisent, en général, les mêmes décompositions que le chlore ;

5° L'acide sulfureux ne peut exister avec l'hydrogène phosphoré ou l'hydrogène arsénié, avec les acides sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique;

6° Le cyanogène ne peut exister avec l'ammoniaque et avec les acides sulfhydrique, tellurhydrique et sélénhydrique;

7° L'hydrogène phosphoré s'unit directement aux acides iodhydrique et bromhydrique ;

8° L'acide chlorhydrique détruit les acides hypochloreux, chloreux et hypochlorique ;

9° Les gaz acides ne peuvent exister avec le gaz ammoniac.

EXEMPLES D'ANALYSES DE QUELQUES MÉLANGES GAZEUX.

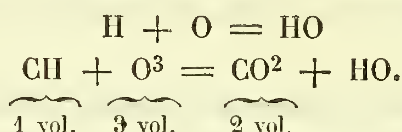
Mélange d'oxygène, d'hydrogène, d'azote, d'acide carbonique et de gaz oléfiant.

1° On absorbe l'oxygène en introduisant dans le mélange un bâton de phosphore, ou bien une lame de cuivre humectée d'acide sulfurique ; la diminution de volume fait connaître la quantité d'oxygène qui se trouvait dans le mélange ;

2° L'acide carbonique est absorbé au moyen d'un fragment de potasse légèrement humecté, que l'on attache à un fil métallique et que l'on peut retirer à volonté ;

3° Il ne reste plus à doser que l'hydrogène, le gaz oléfiant et l'azote. On mesure un certain volume du mélange de ces trois gaz ; on le mêle à un volume connu d'oxygène ; on l'introduit dans un eudiomètre, et l'on y fait passer une étincelle électrique.

L'hydrogène passe à l'état d'eau, et l'hydrogène bicarboné forme, en brûlant, de l'eau et de l'acide carbonique ; ces combustions sont représentées par les formules suivantes :



$$H + O = HO$$

$$\underbrace{CH}_{1\text{ vol.}} + \underbrace{O^3}_{3\text{ vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\text{ vol.}} + HO.$$

On détermine en l'absorbant par la potasse, la quantité d'acide carbonique qui s'est formé ; on voit d'après la formule précédente que deux volumes d'acide carbonique correspondent à un volume d'hydrogène bicarboné. Ces données permettent de calculer facilement la quantité d'hydrogène et d'hydrogène carboné qui se trouve dans le mélange gazeux.

Supposons, en effet, qu'après avoir introduit 200 volumes d'oxygène dans le mélange gazeux formé d'hydrogène, d'hydrogène carboné et d'azote, occupant 90 volumes, on y fasse passer une étincelle électrique, et que l'on observe une absorption de 90 volumes ; le résidu, qui est de 200 volumes, éprouve, par l'action de la potasse, une diminution de 52 volumes.

Ces 52 volumes d'acide carbonique correspondent à 26 volumes de gaz oléfiant. L'hydrogène contenu dans un volume de gaz oléfiant exige 1 volume d'oxygène pour former de l'eau ; par conséquent, les 26 volumes de gaz oléfiant ont dû prendre, en outre, 26 volumes d'oxygène pour produire de l'eau.

Si l'on retranche 26 du nombre 90, qui représente l'absorption, le reste 64 indique la quantité de gaz qui a disparu par la combinaison de l'oxy-

gène avec l'hydrogène contenu dans le mélange gazeux ; les deux tiers de cette absorption 42,66 représentent le volume de l'hydrogène.

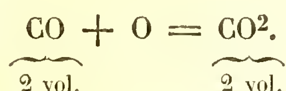
Ainsi, les 90 volumes de mélange contenaient 26 volumes de gaz oléfiant, et 42,66 d'hydrogène libre ; la différence 90 — 26 — 42,66 = 21,34, indique le volume de l'azote qu'on pourrait, du reste, déterminer directement en absorbant, au moyen du phosphore, l'excès d'oxygène qui se trouve dans l'eudiomètre après la combustion.

Analyse d'un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'azote et d'oxygène.

1° On détermine la quantité d'acide carbonique contenue dans ce mélange au moyen de la potasse ;

2° On absorbe l'oxygène, soit avec un bâton de phosphore, soit avec une lame de cuivre mouillée d'acide sulfurique faible ;

3° Le résidu, formé d'azote et d'oxyde de carbone, est mêlé à un excès d'oxygène et soumis à l'action de l'étincelle électrique ; l'oxyde de carbone donne en brûlant un volume d'acide carbonique égal à son propre volume :



$$\underbrace{CO}_{2\text{ vol.}} + O = \underbrace{CO^2}_{2\text{ vol.}}.$$

En appréciant donc au moyen de la potasse la quantité d'acide carbonique qui s'est produite par la combustion, on peut déterminer le volume d'oxyde de carbone contenu dans le mélange.

4° Quant à l'azote, on détermine son volume, soit par différence, soit directement, en absorbant l'excès d'oxygène contenu dans le résidu après la détonation, comme dans l'exemple précédent.

Analyse d'un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique.

Pour séparer l'acide sulfureux de l'acide carbonique, qui sont deux gaz également absorbables par la potasse, on peut avoir recours aux méthodes suivantes :

1° On introduit dans le mélange gazeux du peroxyde de manganèse qui absorbe seulement l'acide sulfureux en formant un mélange de sulfate et d'hyposulfate de manganèse ; $3SO^2 + 2MnO^2 = MnO,SO^3 + MnO,S^2O^5$ (Gay-Lussac).

Cette séparation se fait ordinairement en introduisant dans le gaz une baguette de verre que l'on enduit d'empois, et que l'on roule dans du peroxyde de manganèse réduit en poudre fine.

2° Un mélange d'acide plombique (oxyde puce) et de borax peut aussi servir à séparer l'acide carbonique de l'acide sulfureux ; le borax et

l'acide plombique portent uniquement leur action sur l'acide sulfureux, qui est absorbé, et transformé en sulfate de plomb ;

3° On peut encore séparer l'acide sulfureux de l'acide carbonique, en introduisant dans le mélange une baguette de verre recouverte d'empois saupoudré d'iodate de potasse ou d'iodate de soude ; l'acide sulfureux est seul absorbé (M. Persoz).

Analyse d'un mélange d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, d'acide sulfureux, d'azote, d'oxygène et d'hydrogène bicarboné.

1° On absorbe d'abord l'acide sulfureux au moyen du borax et de l'acide plombique ;

2° Le volume de l'acide carbonique est déterminé au moyen de la potasse ;

3° L'oxygène est absorbé par le phosphore, ou le cuivre humecté d'acide sulfurique ;

4° On détermine la proportion d'oxyde de carbone en absorbant ce gaz au rouge sombre par le potassium ;

5° Pour apprécier le volume de l'hydrogène bicarboné, on mêle le résidu gazeux avec un excès d'oxygène ; on excite dans le mélange une étincelle électrique, et l'on détermine, au moyen de la potasse, la quantité d'acide carbonique qui s'est formée ; 1 volume d'acide carbonique représente, comme on l'a déjà dit, un égal volume de gaz oléfiant.

Quant à l'azote, on détermine son volume, comme dans les exemples précédents, en mesurant le résidu, après avoir absorbé l'excès d'oxygène comme nous l'avons dit plus haut.

On pourrait, dans cette analyse, séparer le gaz oléfiant de l'oxyde de carbone et de l'azote, en employant l'acide sulfurique concentré qui dissout le gaz oléfiant sans exercer d'action sur l'oxyde de carbone et l'azote ; la proportion d'oxyde de carbone serait ensuite déterminée facilement par la combustion dans l'eudiomètre ; on sait, en effet, que 1 volume d'acide carbonique correspond à 1 volume d'oxyde de carbone.

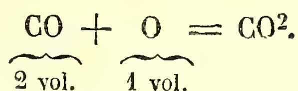
Analyse d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène protocarboné.

L'oxyde de carbone CO et le gaz des marais C^2H^4 donnent en brûlant un volume d'acide carbonique égal à leur propre volume ; mais tandis que le premier n'exige pour la combustion que la moitié de son volume d'oxygène, le second en exige le double. Ces données peuvent servir à déterminer les proportions de ces deux gaz.

Soit x le volume inconnu de l'oxyde de carbone ; y le volume également inconnu du gaz des marais, et a la somme de leurs volumes, qui est connue.

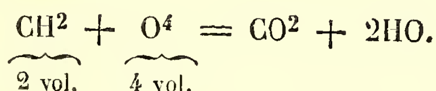
Nous aurons $x + y = a$.

Soit b le volume d'oxygène employé à la décomposition.
x prend pour brûler la moitié de son volume d'oxygène :



$$\underbrace{CO}_{2\ \text{vol.}} + \underbrace{O}_{1\ \text{vol.}} = CO^2.$$

y en prend le double :



$$\underbrace{CH^2}_{2\ \text{vol.}} + \underbrace{O^4}_{4\ \text{vol.}} = CO^2 + 2HO.$$

Donc

$$\frac{x}{2} + 2y = b.$$

D'où l'on tire :

$$x = \frac{4a - 2b}{3} \quad \text{et} \quad y = \frac{2b - a}{3}$$

On voit qu'en connaissant le volume du mélange et le volume d'oxygène employé à la combustion des deux gaz, on pourra trouver facilement les volumes x et y d'oxyde de carbone et d'hydrogène protocarboné.

ESSAIS AU CHALUMEAU.

Depuis les recherches de Gahn et de Berzelius, le chalumeau est devenu un des instruments les plus précieux de la chimie analytique. Plusieurs savants distingués, et particulièrement M. Plattner, professeur à l'école des mines de Freyberg, ont encore apporté des perfectionnements nombreux dans les méthodes d'analyse au chalumeau ; les observations que nous allons présenter sur les essais au chalumeau sont empruntées aux excellents traités de MM. Berzelius et Plattner.

En traitant de la flamme (tome Ier, p. 272 et suiv.), nous avons donné une description assez complète du chalumeau que l'on emploie généralement dans les essais. Nous avons dit que le dard se compose essentiellement d'une partie *oxydante* et d'une partie *désoxydante ;* pour reconnaître facilement les parties oxydante et désoxydante de la flamme, on recommande, en général, l'exercice suivant :

On pratique à l'extrémité d'un long morceau de charbon une petite cavité dans laquelle on met une parcelle d'étain de la grosseur d'un grain de blé, et l'on projette sur le métal le dard de la flamme d'une bougie ou de celle d'une lampe à huile.

Si l'on place l'étain à l'extrémité pointue et obscure de la flamme, c'est-à-dire dans la *flamme d'oxydation*, le métal s'oxyde et se recouvre d'un dépôt infusible d'un blanc terne d'acide stannique ; si l'on porte ce dépôt blanc dans la partie intérieure la plus brillante du cône lumineux, c'est-à-dire dans la *flamme de réduction*, l'acide stannique se désoxyde en reprenant sa couleur brillante et métallique : on peut reproduire ainsi plusieurs fois l'oxydation de l'étain et la réduction de l'acide stannique.

La réduction de l'acide stannique est plus difficile que l'oxydation du métal ; toutefois, après quelques essais, on ne peut manquer de reproduire toujours avec certitude ces phénomènes d'oxydation et de réduction.

Les instruments nécessaires pour faire les essais au chalumeau sont :

1° Une pince terminée par deux petites lames de platine et destinée à saisir les petits *éclats* ou *écailles* de minéraux dont on veut essayer la fusibilité.

2° Un fil de platine du diamètre d'une aiguille fine, et de la longueur de 8 à 10 centimètres. On recourbe en *crochet* l'une de ses extrémités pour y faire adhérer, en la mouillant avec un peu d'eau ou de salive, un petit grain ou un peu de poussière de borax, de sel de phosphore ou de tout autre réactif. On y ajoute ensuite une quantité extrêmement petite de la matière à essayer préalablement pulvérisée. Le borax fond sous l'action du dard, et donne *une perle* incolore ou colorée, transparente ou

opaque, selon la nature de la substance soumise à l'action du réactif et la nature de la flamme à laquelle elle a été exposée.

3° Un mortier d'agate ;

4° Un petit marteau d'acier avec son enclume, pour briser les minéraux et essayer si les culots métalliques sont cassants ou malléables.

5° Un barreau aimanté.

6° Une loupe.

7° Les morceaux de charbon qui servent aux essais doivent être sans écorce, à grain fin et sans fissures. Les meilleurs sont ceux de bois de pin, de saule, d'aune ou de buis.

8° Des tubes de verre ouverts aux deux bouts, longs de 6 à 8 centimètres et de 2 à 3 millimètres de diamètre.

9° Des tubes de verre cylindriques fermés par un bout, de 2 à 3 millimètres de diamètre.

10° Des matras de verre. — Sous ce nom, on désigne des tubes de 3 à 4 millimètres, fermés par un bout, mais légèrement renflés vers ce bout.

On se sert de ces petits matras pour essayer les corps qui décrépitent; pour en séparer l'eau et quelques autres substances non combustibles. L'air, en pénétrant dans ces matras et y circulant à la faveur du renflement, hâte le dégagement des matières volatiles; mais lorsqu'on veut éviter l'action oxydante de l'air, on doit se servir de très petits tubes non renflés.

11° On se sert aussi quelquefois de platine en feuilles, de cuillers de platine de formes diverses, de petits supports d'argile réfractaire terminés en pointes, de petites coupelles très minces faites avec des os calcinés.

RÈGLES GÉNÉRALES DANS LES ANALYSES QUALITATIVES AU CHALUMEAU.

On essaie les substances au chalumeau avec réactifs ou sans réactifs.

Les essais sans réactifs se font :

1° Dans un tube de verre fermé par un bout, ou dans un petit ballon, afin de reconnaître si la substance décrépite ou si elle contient des matières volatiles.

2° Dans un tube ouvert aux deux bouts, pour reconnaître les substances qui peuvent être volatilisées et oxydées par la calcination au contact de l'air.

3° Sur le charbon, pour apprécier les changements que la substance éprouve dans la flamme d'oxydation et dans celle de réduction

4° Si la substance est facilement fusible, on la chauffe au bout d'un fil de platine ou dans les pincettes de platine pour constater le degré de fusibilité de cette substance, et la couleur qu'elle communique à la flamme.

Les réactifs employés dans les essais au chalumeau sont peu nombreux ; ils se bornent pour ainsi dire au borax, au sel de phosphore, au carbonate de soude et à la dissolution d'azotate de cobalt : ces essais se font, soit au bout d'un fil de platine, soit sur un charbon.

On prend ordinairement un petit éclat de la substance ou un morceau de la grosseur d'un grain de millet ; ce n'est guère que pour les essais dans un petit ballon, ou pour le traitement par le carbonate de soude dans la flamme de réduction, qu'il faut en employer une plus grande quantité.

Pour les oxydes métalliques qu'on traite toujours avec le borax ou le sel de phosphore, un morceau de la grosseur d'un grain de millet est trop fort. Du reste, il est facile avec un peu d'habitude, ou après quelques tâtonnements, de ne prendre que la quantité convenable de substance à essayer.

Dans presque tous les cas, une trop grande quantité de matière tend à rendre les résultats incertains.

1° Essais sans réactifs dans un tube fermé par un bout, ou dans un petit ballon de verre.

Quand la substance paraît contenir des corps comme l'arsenic, le soufre, le sélénium, le tellure, dont le grillage est facile, on l'introduit dans un petit tube fermé par un bout.

On commence par chauffer faiblement la substance à la lampe à alcool, pour reconnaître si elle ne contiendrait pas de corps volatils à une température peu élevée, comme des sels d'ammoniaque ou de mercure ; on chauffe alors graduellement jusqu'au rouge, et l'on observe : 1° si la substance change de couleur ; 2° si ce changement de couleur est durable, ou si la substance reprend sa couleur primitive par le refroidissement, comme fait l'oxyde de zinc ; 3° si elle produit un dégagement de lumière, comme la gadolinite vitreuse ; 4° si elle devient phosphorescente, comme le spath fluor ; 5° si elle décrépite, si elle fond ou s'il s'en sépare une substance volatile, comme de l'eau, du soufre, de l'arsenic ou du sélénium. Il faut déterminer aussi s'il se produit un dégagement d'oxygène comme dans la calcination des bromates, des iodates, des chlorates ou de quelques oxydes.

On doit examiner avec soin, au moyen des papiers colorés, l'eau qui s'est condensée sur les parois du tube, et constater l'odeur des produits gazeux qui se sont formés.

Certains sulfates, par exemple, donnent, sous l'influence de la chaleur, de l'eau chargée d'acide sulfurique, et quelquefois d'acide sulfureux : tels sont les sulfates de fer et d'alumine.

Quand on chauffe des fluorures hydratés, on observe le plus souvent un dégagement d'acide fluorhydrique reconnaissable à son action sur le

verre qu'il attaque fortement en le dépolissant. Quelques arséniates donnent un sublimé d'acide arsénieux. Quand l'eau recueillie est alcaline, c'est que la substance contient des sels ammoniacaux ou des matières organiques azotées. Il faut examiner aussi si les substances sont attirées par l'aimant après la calcination; le fer spathique, par exemple, perd son acide carbonique après la calcination, et donne de l'oxyde magnétique.

2° Essais sans réactifs dans un tube ouvert aux deux bouts.

Lorsqu'une substance contient des métaux ou des corps volatils, on la chauffe dans un tube ouvert aux deux bouts; quand la chaleur de la flamme d'une lampe à alcool ordinaire n'est pas suffisante, on l'active avec le chalumeau; si la substance décrépite, on commence par la pulvériser. Certains corps qui ne peuvent être volatilisés dans un tube fermé par un bout, se volatilisent quand on les chauffe dans un tube ouvert; quelques uns, comme le soufre, se volatilisent complétement; d'autres, comme l'arsenic, l'antimoine, le tellure, forment des composés volatils qui se condensent ensuite dans la partie froide du tube.

Dans ces essais, il faut avoir soin de ne pas employer une trop grande quantité de la substance, et de ne pas la chauffer trop brusquement, sinon une partie pourrait être volatilisée sans être oxydée : c'est ce qui arrive pour certains corps et notamment pour le sulfure d'arsenic.

3° Essais sur le charbon.

Si la substance ne décrépite pas, on en prend un petit fragment; dans le cas contraire, on la pulvérise et l'on met la poudre à l'extrémité d'un morceau de charbon dans lequel on a pratiqué une cavité qui ne doit présenter que très peu de profondeur. On fait d'abord agir sur la substance une flamme d'oxydation faible, en ayant soin de tenir le charbon dans une position telle que les vapeurs qui pourraient s'élever soient entraînées par le courant de la flamme et déposées ensuite sur le charbon. La flamme doit former avec le charbon un angle d'environ 20°. On constate la présence des corps volatils, tels que le soufre, l'arsenic et le sélénium, par l'odeur qui se répand lorsqu'on a cessé de souffler. On doit observer : 1° si la substance fuse ou détone comme les azotates, les chlorates, etc.; 2° si elle forme un dépôt; 3° si ce dépôt est plus ou moins rapproché de la substance; 4° si la substance prend des teintes différentes à chaud et à froid; 5° si elle se volatilise dans la flamme d'oxydation ou dans celle de réduction; 6° si elle colore la flamme intérieure.

On examine, après la calcination, si la substance bleuit le papier rouge de tournesol : c'est ce qui a lieu pour les azotates, les carbonates, les sulfates et les chlorures alcalins.

4° Essais des substances relativement à leur fusibilité.

Si la substance est métallique, ou si elle contient du soufre ou qu'elle paraisse attaquer le platine, on en soumet une petite quantité à la flamme de réduction sur le charbon. La plupart des métaux peuvent être fondus ainsi et même volatilisés.

Certains oxydes métalliques, tels que ceux de molybdène, de tungstène, de nickel, de cobalt et de fer sont réduits, mais les métaux isolés de cette manière ne peuvent être fondus. Presque tous les arséniures et les sulfures sont fusibles.

Un très petit nombre d'oxydes métalliques peuvent être fondus dans une flamme d'oxydation; les oxydes de cuivre et d'antimoine se volatilisent après avoir été fondus; ceux de bismuth et de plomb sont réduits par le charbon après avoir aussi subi la fusion.

Quand la substance qu'on examine paraît être un oxyde terreux ou un silicate, et qu'elle n'attaque pas le platine à chaud, on en prend un éclat, présentant une pointe très aiguë; on saisit cet éclat avec des pincettes de platine, et l'on en soumet la pointe à l'action de la partie la plus chaude de la flamme d'oxydation. Si la substance décrépite, on en broie finement une petite quantité dans le mortier d'agate; on y ajoute quelques gouttes d'eau, et l'on en fait une pâte fluide qu'on étend en couche mince sur le charbon. On la sèche alors et on la chauffe jusqu'à ce qu'elle ne soit plus adhérente au charbon. La poudre se réunit en une petite feuille que l'on saisit avec précaution dans les pincettes de platine, et que l'on expose à la partie la plus chaude de la flamme d'oxydation. Lorsque la substance est infusible, les arêtes les plus vives ne changent pas d'aspect; si elle est très peu fusible, les pointes s'arrondissent; si elle est très fusible, elle se réunit en globule. Certaines substances peu fusibles, ou infusibles dans la flamme d'oxydation, peuvent être plus ou moins fusibles dans celle de réduction. D'autres sont infusibles et prennent par une forte chaleur l'aspect de chou-fleur : tels sont les silicates de chaux, et quelques aluminates; quelques substances fondent et se boursouflent ensuite. Ces diverses propriétés constituent autant de caractères importants.

5° Essai des substances d'après la coloration qu'elles communiquent à la flamme extérieure.

Certaines substances possèdent la propriété de colorer plus ou moins la flamme extérieure.

Avant de faire cet essai, il faut s'assurer que le mortier dans lequel on divise la substance est parfaitement propre; s'il contenait une trace de borax, de carbonate de soude ou de tout autre sel de soude provenant

d'une pulvérisation précédente, on obtiendrait une coloration qui serait due à la présence de la soude, et qui masquerait complétement les colorations produites par les autres corps.

Les essais relatifs à la coloration se font ordinairement avec un fil de platine lorsque la substance est fusible; il faut avoir soin d'opérer avec un fil de platine bien propre : le contact des doigts avec le fil métallique suffirait pour communiquer à la flamme une couleur jaune rougeâtre qui serait due au chlorure de sodium contenu dans la sueur.

Pour éviter cette cause d'erreur, on doit chauffer préalablement le fil de platine avec de l'acide chlorhydrique, ou le faire rougir avec du bisulfate de potasse.

On assujettit à l'extrémité du fil de platine une petite quantité de la substance à essayer, en chauffant le fil jusqu'au rouge et le mettant ensuite en contact avec la matière pulvérisée ; si elle n'adhérait pas au fil, il faudrait le mouiller avec un peu d'eau distillée.

Les métaux, les sulfures, les oxydes métalliques facilement réductibles sont traités avec du charbon.

Le maximum de coloration s'obtient en général au moment où le corps commence à fondre.

Certains corps colorent les contours de la flamme en bleu très pâle, ou n'en modifient pas sensiblement la couleur. D'autres laissent dégager, dès la première impression de la chaleur, de l'eau ou de l'acide carbonique, élargissent et colorent la flamme extérieure en jaune rougeâtre. Ce phénomène n'est que momentané quand il n'est produit que par l'eau ou l'acide carbonique, et se trouve remplacé par une coloration provenant des substances qui se volatilisent après l'eau et l'acide carbonique. Il arrive souvent que la véritable coloration se montre immédiatement; en général, si la matière est infusible ou difficilement fusible, la coloration augmente d'intensité par l'action prolongée de la chaleur.

Quelques corps, comme les acides phosphorique et borique, ne donnent pas de coloration quand ils sont combinés avec les bases. On ne doit alors les exposer à la flamme qu'après les avoir mouillés avec de l'acide sulfurique qui met les acides en liberté.

Les essais sur la coloration de la flamme doivent être faits dans une chambre peu éclairée, ou dans une chambre où la lumière n'arrive pas directement sur la flamme.

Les colorations que l'on peut obtenir au chalumeau sont : 1° le jaune; 2° le violet ; 3° le rouge carmin ; 4° le vert avec différentes nuances ; 5° le bleu avec différentes nuances. Nous examinerons successivement les corps qui peuvent produire ces teintes.

1° **Coloration jaune.**— La soude et les sels de soude colorent la flamme extérieure en jaune rougeâtre et l'agrandissent; ce caractère est moins

tranché lorsque les sels de soude sont mêlés à d'autres corps. La couleur augmente par une action prolongée de la chaleur.

2° **Coloration violette.** — La potasse et la plupart des sels de potasse colorent la flamme extérieure en violet. De très petites quantités de soude ou de lithine peuvent masquer cette réaction.

3° **Coloration rouge.** — Les sels de lithine, et principalement le chlorure de lithium, donnent une coloration rouge-carmin qui passe au violet par la présence des sels de potasse, et qui disparaît complétement sous l'influence des sels de soude.

La plupart des sels de strontiane colorent la flamme extérieure d'abord en rouge jaunâtre et ensuite en carmin. Cette coloration est masquée par la baryte.

Le chlorure de calcium colore la flamme extérieure en rouge, mais cette coloration est moins intense que pour le chlorure de strontium. Le spath calcaire et la plupart des pierres à chaux donnent d'abord une coloration jaunâtre qui est remplacée par une couleur rouge quand l'acide carbonique a été expulsé. La coloration de la flamme par les sels de chaux est beaucoup moins intense que celle qui est produite par les sels de strontiane.

Les phosphates et les borates de chaux communiquent à la flamme une couleur verte qui masque complétement la coloration due à la chaux; la baryte agit de la même manière.

Parmi les silicates, le feldspath est le seul qui donne à la flamme extérieure une couleur rougeâtre.

4° **Coloration verte.** — Les corps qui colorent la flamme en vert sont la baryte, l'acide molybdique, l'oxyde de cuivre, l'acide tellureux, l'acide phosphorique et l'acide borique.

Coloration verte produite par la baryte. — Une très petite quantité de chlorure de baryum colore la flamme extérieure en vert faible; cette coloration devient au bout d'un certain temps d'un vert jaunâtre assez intense. Cette teinte ne se reconnaît facilement que lorsqu'on opère sur une petite quantité de substance. Presque tous les sels de baryte, même le sulfate, colorent la flamme extérieure en vert, mais avec moins d'intensité que le chlorure.

La couleur verte que donne la baryte, loin d'être masquée par la chaux, fait disparaître au contraire la couleur rouge que produit cette dernière base.

Coloration verte produite par l'acide molybdique. — Cet acide, ainsi que l'oxyde de molybdène, colore la flamme extérieure en vert comme la baryte; on peut observer cette réaction avec une petite lame de sulfure de molybdène naturel.

Coloration verte produite par l'oxyde de cuivre. — Cet oxyde libre, ou en combinaison avec les acides, communique à la flamme extérieure une couleur d'un vert intense.

Lorsque le cuivre contient du plomb, la partie centrale de la flamme extérieure est bleue, tandis que la partie extérieure conserve la couleur verte due au cuivre.

Les silicates et la plupart des minéraux qui contiennent du cuivre donnent à la pointe du dard bleu une belle couleur verte.

Coloration verte produite par l'acide tellureux. — L'acide tellureux se volatilise après sa fusion en communiquant à la flamme extérieure une teinte verte qui paraît bleuâtre, lorsque le tellure contient du sélénium.

Coloration verte produite par l'acide phosphorique. — L'acide phosphorique, les phosphates et tous les minéraux qui contiennent de l'acide phosphorique, chauffés seuls, ou avec de l'acide sulfurique, colorent la flamme extérieure en bleu verdâtre. Cette réaction est si sensible, que l'on peut, avec les précautions nécessaires, reconnaître les plus petites quantités d'acide phosphorique dans un minerai. Quand la substance contient de l'eau, il faut commencer par la déshydrater avant de la traiter par l'acide sulfurique. La soude ne s'oppose point à la coloration.

Au moment où l'acide phosphorique est mis en liberté, il colore la flamme extérieure en un bleu vert qui passe rapidement au jaune rougeâtre; on doit donc observer la flamme d'oxydation dès que la substance est mise dans la flamme bleue. Les substances qui contiennent en même temps du plomb et de l'acide phosphorique donnent une flamme bleue bordée de vert.

Coloration verte produite par l'acide borique. — Cet acide colore la flamme en vert très intense, légèrement teinté de jaune; les observations qui ont été présentées pour l'acide phosphorique et ses combinaisons s'appliquent à l'acide borique et aux borates.

5° **Coloration bleue.** — Les corps qui colorent la flamme en bleu sont l'arsenic, l'antimoine, le plomb, le sélénium, le chlorure et le bromure de cuivre.

Coloration bleue produite par l'arsenic. — L'arsenic colore la flamme extérieure en bleu clair. Cette réaction peut être obtenue en opérant avec les pincettes de platine, ou bien avec un charbon. L'arsenic masque les colorations qui sont produites par certaines bases.

Coloration bleue produite par l'antimoine. — L'antimoine métallique, chauffé dans la flamme extérieure sur le charbon, colore la flamme extérieure en bleu à peine visible; mais si l'on porte de l'oxyde d'antimoine dans la flamme bleue, on voit cette flamme se colorer en bleu verdâtre.

Coloration bleue produite par le plomb. — Le plomb chauffé sur le charbon, dans la flamme de réduction, colore la flamme extérieure en

bleu d'azur, en donnant un dépôt d'oxyde de plomb qui, soumis à la flamme de réduction, se volatilise en colorant la flamme extérieure en bleu d'azur. Les sels de plomb jouissent également de cette propriété, à moins toutefois que la coloration de l'acide ne masque celle du plomb.

Coloration bleue produite par le sélénium. — Le sélénium se volatilise en colorant la flamme extérieure en bleu d'azur très intense.

Coloration bleue produite par le chlorure de cuivre. — Le chlorure de cuivre colore la flamme extérieure, d'abord en bleu d'azur intense, et ensuite en vert, parce qu'il se forme en dernier lieu de l'oxyde de cuivre.

Traité comme le chlorure de cuivre dans la flamme extérieure, le bromure de cuivre se colore d'abord en bleu verdâtre et ensuite en vert.

ESSAIS DES SUBSTANCES AVEC L'AIDE DES RÉACTIFS.

Lorsqu'une substance n'a pu être reconnue par la seule action de la chaleur, on la soumet à de nouveaux essais qui nécessitent l'emploi des réactifs.

Certains corps, tels que les sulfures, les arséniures métalliques, doivent être complétement convertis en oxydes, à l'aide d'un grillage sur le charbon, avant d'être soumis à l'action des réactifs.

Grillage de la substance sur le charbon.

Pour opérer sur le charbon le grillage d'une substance qui contient du soufre ou de l'arsenic, on introduit environ 50 milligrammes de la substance à essayer, préalablement réduite en poudre fine, dans une cavité très peu profonde, que l'on a pratiquée dans un charbon ; on comprime cette poudre de façon à en former une couche mince sur laquelle on fait arriver la partie extrême de la flamme d'oxydation, de manière qu'elle atteigne seulement la température du rouge faible. Le soufre se dégage sous la forme d'acide sulfureux, et l'arsenic se volatilise à l'état d'acide arsénieux. Il se forme aussi des acides sulfurique et arsénique qui restent combinés avec les oxydes. Quand la poudre ne dégage plus de matières odorantes par le grillage, on fait agir à une température peu élevée la flamme de réduction qui désoxyde en grande partie les sulfates et arséniates formés ; l'arsenic est alors volatilisé plus ou moins complétement, suivant la nature du métal avec lequel il était combiné. Quand on ne remarque plus d'odeur arsenicale, on soumet de nouveau la substance à l'action de la flamme d'oxydation qui donne encore lieu à un dégagement d'acide arsénieux. On retourne ensuite la substance, qui ne doit avoir été qu'agglomérée et non fondue, et on la grille de nouveau.

Dans le grillage, le soufre se dégage plus facilement que l'arsenic ; cependant certains sulfures, tels que ceux de plomb et de cuivre, sont convertis presque complétement en sulfates. Souvent aussi l'arsenic reste

combiné avec les oxydes métalliques à l'état d'acide arsénique : c'est ce qui arrive surtout dans le grillage des minerais de nickel et de cobalt. Comme une grande partie de l'arsenic se dégage dès la première action de la chaleur à l'état d'acide arsénieux, pour se mettre à l'abri de ces vapeurs, on commence par griller la substance dans un tube ouvert aux deux bouts : l'acide arsénieux se dépose alors dans l'intérieur du tube.

Si la substance contient de l'antimoine, une partie de ce métal se volatilise et se dépose sur le charbon à l'état d'oxyde d'antimoine.

Essai des substances à l'aide du borax.

Le traitement par le borax se fait de la manière suivante. On chauffe le crochet de platine, et on le plonge ensuite dans du borax pulvérisé. On fond ce sel, et pendant qu'il est rouge, on porte de nouveau le crochet dans le borax, jusqu'à ce qu'il en soit rempli. Le fil doit être parfaitement propre, et la perle de borax incolore à chaud et à froid.

En mouillant la perle de borax qui se trouve au bout du fil de platine, et en la mettant ensuite en contact avec la substance à essayer, une petite quantité de celle-ci y adhérera. On peut aussi mettre la perle en contact avec la substance, pendant qu'elle est en fusion.

On chauffe généralement avec le borax la substance à essayer sous la forme d'un petit fragment plutôt qu'en poudre, parce qu'il serait difficile de distinguer les parties qui ne se dissolvent pas, si l'on opérait sur la substance réduite en poudre. On observe alors si la substance entre facilement en dissolution dans le borax, si elle se dissout avec ou sans effervescence ; si la perle est transparente tant à froid qu'à chaud ; si la perle devient opaque et laiteuse par l'action de la flamme de réduction, en la chauffant vivement et par intervalles, et si elle se colore sous l'influence des différentes parties de la flamme.

Pour observer les phénomènes de coloration, il ne faut opérer que sur de petites quantités de substances.

En aplatissant la perle avec des pincettes pendant qu'elle est encore molle, on pourra quelquefois mieux apprécier sa couleur.

Après avoir noté tous les phénomènes que présente la perle pendant le traitement à la flamme d'oxydation, on la soumet à l'action de la flamme de réduction. Si cette perle paraît ne contenir que des oxydes irréductibles, ou très difficilement réductibles, comme les oxydes de cérium, de manganèse, d'uranium, de chrôme, des acides titanique, tungstique, etc., elle pourra être soumise à l'influence de la flamme de réduction sur le fil de platine même ; mais si elle contient des oxydes facilement réductibles, tels que les oxydes de zinc, de nickel, de cadmium, de plomb, de bismuth, de cuivre, d'argent, d'antimoine, dont les métaux peuvent s'allier

au platine, il faudra opérer le traitement à la flamme de réduction sur le charbon.

Lorsque le traitement se fait au bout du fil de platine, on observe, après avoir soufflé pendant environ deux minutes d'une manière continue, les changements de couleur ou de transparence que la perle peut avoir éprouvés, soit pendant qu'elle est encore chaude, soit par le refroidissement.

Si la perle est traitée sur le charbon, on commence par souffler pendant quelques minutes, on l'aplatit ensuite avec le gros bout des pincettes pendant qu'elle est encore molle, pour qu'elle se refroidisse plus vite et que les métaux réduits n'aient pas le temps de s'oxyder. Quand la perle contient des métaux réductibles et volatils, on obtient sur le charbon un dépôt de ces métaux oxydés. Les métaux qui donnent des dépôts sont l'antimoine, le zinc, le cadmium, le bismuth et le plomb.

Quand la substance traitée au bout du fil de platine par la flamme de réduction n'a pas éprouvé de changement de couleur, on la soumet au même traitement sur le charbon. On ajoute alors presque toujours à la perle un petit morceau d'étain qui agit comme désoxydant, et ne donne pas de verre coloré ; le changement de couleur de la perle ne peut alors être observé qu'après le refroidissement.

Essai des substances à l'aide du sel de phosphore (phosphate double de soude et d'ammoniaque).

Les essais à l'aide du sel de phosphore se font de la même manière qu'avec le borax ; seulement, pour former la perle de sel de phosphore au bout du fil de platine, on n'opère que sur une petite quantité de ce sel ; si l'on soumettait à l'influence de la chaleur une quantité un peu considérable de sel de phosphore, il se produirait un dégagement abondant d'eau et d'ammoniaque qui empêcherait le résidu de se fixer à l'extrémité du fil.

Dans certains essais, le sel de phosphore doit être préféré au borax, parce que les colorations qu'il produit sont souvent plus nettes. Ce sel présente en outre l'avantage de déterminer l'élimination de quelques acides ; ceux qui sont volatils se dégagent, tandis que ceux qui sont fixes se partagent les bases avec l'acide phosphorique. C'est ainsi que l'acide silicique est dégagé de ses combinaisons et nage dans la perle fondue, quand on le chauffe avec le sel de phosphore. Du reste, toutes les observations que nous avons faites en parlant du traitement par le borax sont applicables aux essais par le sel de phosphore.

Essai d'une substance à l'aide du carbonate de soude.

L'emploi du carbonate de soude comme réactif au chalumeau a pour but de rechercher : 1° si la substance que l'on examine entre en fusion

lorsqu'on la traite par le carbonate de soude ; 2° si les oxydes que la substance contient sont réductibles ou irréductibles par le carbonate alcalin ; nous examinerons successivement l'action des différents corps sur le carbonate de soude.

Substances fusibles avec le carbonate de soude.

Les corps qui forment des combinaisons fusibles avec le carbonate de soude sont peu nombreux; on cite principalement les acides silicique, titanique, tungstique et molybdique.

Les acides silicique et titanique produisent une effervescence avec le carbonate de soude, et forment des perles transparentes à chaud ; la perle qui est produite par le silicate de soude reste transparente après le refroidissement, si le carbonate de soude n'est pas en excès ; tandis que la perle faite avec le titanate de soude devient opaque et cristalline par le refroidissement. L'acide tungstique et l'acide molybdique se combinent aussi avec la soude en produisant une effervescence ; mais les combinaisons ainsi formées sont absorbées par le charbon. Il en est de même de la baryte, de la strontiane et de leurs sels.

Si la substance à essayer est pulvérisée, on en mêle une petite quantité avec du carbonate de soude en poudre, à l'aide de la pointe d'un couteau que l'on a eu soin d'humecter. Si la substance est solide, et qu'elle ne décrépite pas, on la recouvre d'une couche de carbonate de soude humide et pâteux.

La substance ainsi préparée est mise sur un charbon légèrement creusé ; on la dessèche et on la soumet ensuite à une forte flamme d'oxydation : si elle n'a pas été pulvérisée, le carbonate de soude est d'abord absorbé par le charbon, mais ne tarde pas ensuite à réagir sur la substance si celle-ci est attaquable. Lorsqu'on n'emploie pas une quantité suffisante de carbonate de soude, la substance n'est pas complétement attaquée, et se trouve entourée d'un verre limpide ; si le carbonate de soude est en excès, la perle paraît laiteuse par le refroidissement : on doit donc ajouter le carbonate de soude peu à peu, afin d'observer facilement les différentes réactions qui peuvent se produire. En général, les silicates dont les bases sont infusibles dans le carbonate de soude donnent un verre opaque après le refroidissement.

Quand un silicate est décomposable par le carbonate de soude, et que les produits de la décomposition ne se combinent pas avec le sel alcalin, on voit la substance se gonfler peu à peu et donner une masse qui ne forme pas de perle.

Si la substance n'est ni décomposable par le carbonate de soude, ni soluble dans ce réactif, elle ne change pas d'aspect, et le carbonate de soude est absorbé complétement par le charbon.

Lorsqu'une substance ne contient pas d'oxydes colorants, mais qu'elle renferme du soufre ou de l'acide sulfurique, elle donne, lorsqu'on la chauffe sur le charbon avec le carbonate de soude et dans la flamme de réduction, une perle jaune ou d'un brun jaunâtre; le verre est absorbé par le charbon, et une lame d'argent polie et recouverte d'eau se tache en brun plus ou moins foncé par le contact du charbon que l'on humecte légèrement. Si la substance s'est dissoute dans le carbonate de soude, on fait rougir la perle qu'elle a produite à la flamme d'oxydation sur la lame de platine, pour reconnaître si cette perle se colore : ainsi une trace de manganèse la teint en bleu verdâtre; un mélange de silice et de cobalt donne une perle colorée en bleu.

On reconnaît dans un sel la présence de la baryte, de la strontiane ou de la chaux, en le faisant fondre avec du carbonate de soude. La baryte et la strontiane donnent des verres transparents, tandis que la chaux, lorsqu'elle se trouve en quantité un peu notable, ne se dissout pas dans le carbonate de soude et produit un verre laiteux.

De la réduction des oxydes métalliques par le carbonate de soude.

Quand des minéraux contiennent de très petites quantités d'oxydes métalliques, on reconnaît facilement leur présence en les chauffant avec le carbonate de soude.

Un certain nombre d'oxydes métalliques chauffés seuls sur le charbon à la flamme de réduction se réduisent facilement; mais cette décomposition est rendue difficile et quelquefois même impossible, quand les oxydes se trouvent mélangés ou combinés avec d'autres oxydes. Alors l'addition du carbonate de soude facilite la réduction. Plusieurs oxydes ne peuvent même être réduits que sous l'influence du carbonate de soude. Cette propriété désoxydante paraît être due au sodium et à l'oxyde de carbone formés par la réduction du carbonate de soude absorbé par le charbon. (M. Plattner.)

Quand la réduction est difficile, on doit opérer de la manière suivante :

La substance finement pulvérisée est mêlée, en se servant de la pointe d'un couteau, avec un peu d'eau et de carbonate de soude. La pâte est mise sur un charbon et chauffée à la flamme de réduction ; le carbonate de soude est rapidement absorbé. On recommence cette opération jusqu'à ce que le mélange ne soit plus absorbé. Les premières portions du carbonate de soude servent à réunir la substance qui est étalée sur le charbon, et les dernières sont destinées à achever la réduction.

On humecte ensuite avec quelques gouttes d'eau la partie du charbon sur laquelle l'essai a été opéré, et l'on enlève à l'aide d'un couteau toute la partie imprégnée de carbonate de soude.

Après avoir finement pulvérisé ce charbon dans un mortier d'agate, on y ajoute un peu d'eau. On sépare ensuite par la décantation le charbon des parties métalliques qui sont plus lourdes.

S'il ne reste dans le mortier aucune trace d'un corps métallique, c'est qu'il ne s'est opéré aucune réduction; dans le cas contraire, on trouve un résidu métallique qui se présente en paillettes brillantes, si le métal réduit est fusible et malléable. On obtiendra, au contraire, une poudre métallique si le métal est difficilement fusible ou cassant.

On peut reconnaître par cette méthode un demi-centième d'étain et une quantité encore plus faible de cuivre. Si la substance contient plusieurs oxydes métalliques, on obtient un alliage formé par les métaux réduits; cependant un mélange de minerai de fer et de cuivre donne les métaux simplement mêlés, que l'on peut séparer l'un de l'autre par des moyens mécaniques.

Les métaux qui peuvent être réduits à l'aide du carbonate de soude sont les métaux nobles, et de plus le molybdène, le tungstène, l'antimoine, le cuivre, le bismuth, l'étain, le plomb, le zinc, le cadmium, le nickel, le cobalt et le fer.

Parmi ces métaux, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le zinc et le cadmium sont volatilisés plus ou moins complétement, et se déposent ensuite à l'état d'oxyde sur le charbon.

L'arsenic et le mercure sont également réduits; mais ils se volatilisent immédiatement sans donner de dépôts propres à les faire reconnaître, à moins que l'on n'opère dans un tube fermé par un bout. Les arséniates de nickel et de cobalt donnent un culot métallique qui est fusible.

Essai par la dissolution de cobalt.

Ce mode d'essai ne s'applique qu'aux substances incolores ou faiblement colorées.

Lorsque la substance peut absorber la dissolution de cobalt, on en fixe un petit éclat à l'extrémité du fil de platine, que l'on chauffe à la flamme d'oxydation, sans produire toutefois la fusion.

Quand la matière que l'on essaie est assez compacte pour ne pas absorber la dissolution de cobalt, on la pulvérise dans le mortier d'agate, on l'humecte légèrement avec de l'eau, et on la chauffe ensuite sur le charbon ou sur les pincettes de platine, après l'avoir imbibée de dissolution de cobalt.

Les substances qui présentent les réactions les plus tranchées avec la dissolution de cobalt sont l'alumine ou ses sels, qui se colorent en bleu; la magnésie, qui prend une coloration rose; l'oxyde de zinc, qui se colore en vert.

Les oxydes métalliques peuvent masquer par leur présence la coloration de l'alumine et de la magnésie.

La dissolution de cobalt ne doit être ni trop étendue ni trop concentrée : dans le premier cas, les colorations seraient à peine visibles ; dans le second, elles deviendraient trop foncées et paraîtraient noires.

CARACTÈRES QUI PERMETTENT DE RECONNAITRE AU MOYEN DU CHALUMEAU LA NATURE DE L'ACIDE CONTENU DANS UN SEL.

Nous devons dire d'une manière générale que pour reconnaître la nature de l'acide contenu dans un sel, la voie humide donne ordinairement des indications plus précises que le chalumeau ; aussi nous contenterons-nous de présenter les caractères d'un petit nombre de sels.

Chlorures.

On dissout de l'oxyde de cuivre dans du sel de phosphore, et l'on obtient une perle de couleur verte ; on y introduit la substance à examiner et on la chauffe. Si elle contient un chlorure, la perle s'entoure d'une belle flamme bleue tirant sur le pourpre : cette coloration est due à la volatilisation du chlorure de cuivre.

Presque tous les chlorures se volatilisent lorsqu'on les chauffe au chalumeau, en donnant quelquefois à la flamme des teintes caractéristiques :

Chlorure de potassium.	Bleu violacé.
Chlorure de sodium	Jaune rougeâtre.
Chlorure de lithium	Rouge-carmin.
Chlorure de plomb.	Bleu.
Chlorure de cuivre.	Bleu d'azur intense.

Les autres chlorures disparaissent sans donner de coloration.

Fluorures.

On mêle le corps à reconnaître avec du sel de phosphore préalablement fondu, on introduit le mélange dans un petit tube de verre coudé et ouvert à ses deux extrémités, et l'on chauffe le mélange de telle sorte qu'une partie de l'air qui alimente la flamme pénètre dans l'intérieur du tube : il se forme alors de l'acide fluorhydrique qui agit sur le verre, le corrode et produit du fluorure de silicium, qui dépose de la silice sur un papier humide que l'on introduit dans le haut du tube. En plaçant à cet endroit une bande de papier coloré avec du bois de Brésil, on voit ce papier devenir jaune.

Sulfures.

On les chauffe sur le charbon ou dans un tube de verre ouvert à ses deux extrémités, il se dégage une odeur piquante et caractéristique d'acide sulfureux.

Si l'odeur d'acide sulfureux n'est pas appréciable, on met à l'extrémité du tube une bande de papier coloré avec du bois de Brésil et légèrement humide; une trace d'acide sulfureux suffit pour le décolorer.

Un sulfure fondu avec de la silice et de la soude donne par le refroidissement une perle d'un rouge jaune; mais ce caractère ne peut servir que lorsque le sulfure ne contient pas de matières qui puissent colorer le verre.

Arséniures.

Chauffés au chalumeau, ils répandent une odeur d'ail caractéristique. Grillés dans un tube ouvert, ils donnent un sublimé d'acide arsénieux qui est formé d'octaèdres réguliers qu'on reconnaît à l'aide du microscope.

Azotates.

Les caractères qui servent à reconnaître les azotates au chalumeau sont ceux qui ont été indiqués en traitant des généralités sur les azotates; ces sels fusent sur les charbons; en les chauffant dans un tube avec de la tournure de cuivre et du bisulfate de potasse, ils dégagent des vapeurs rutilantes, etc.

Sulfates.

Chauffés avec du carbonate de soude et du charbon dans la flamme de réduction, ils se transforment en sulfures qui, humectés légèrement, noircissent une lame d'argent et dégagent, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfhydrique, reconnaissable à son odeur.

Phosphates.

On fond la substance sur le charbon, avec de l'acide borique; on y plonge rapidement un fil de fer doux très fin, et l'on chauffe la perle pendant longtemps à la flamme de réduction; l'acide phosphorique se trouve déplacé par l'acide borique; il est réduit par le charbon et donne du phosphore qui, s'unissant au fer, le rend dur et cassant; on laisse alors refroidir la perle, on la frappe légèrement pour en retirer le petit fil de fer qui est devenu très dur, et se brise facilement sous l'action du marteau.

Borates.

On pulvérise la substance à examiner, et on la mêle avec du bisulfate de potasse et du fluorure de calcium; on chauffe fortement sur le charbon; il se forme du fluorure de bore qui colore la flamme en vert jaunâtre; cette coloration est assez faible, et ne s'observe facilement que lorsqu'on fait l'expérience dans un lieu peu éclairé.

Silicates.

Les silicates fondus avec du sel de phosphore donnent souvent un squelette blanc et opaque de silice, qui nage dans la perle transparente; quelquefois la perle est transparente lorsqu'elle est fondue, et devient opaque par le refroidissement.

Les silicates chauffés avec cinq ou six fois leur poids de carbonate de soude, donnent un résidu qui, repris par l'eau et traité par l'acide chlorhydrique, laisse un dépôt de silice lorsqu'on a évaporé le résidu à sec et qu'on le reprend par l'eau.

CARACTÈRES QUI PERMETTENT DE RECONNAITRE LES MÉTAUX AU MOYEN DU CHALUMEAU.

Potassium.

Les sels de potasse sont facilement fusibles, à l'exception des phosphates ; ils colorent la flamme extérieure en violet. Lorsque ces sels contiennent une quantité considérable de soude ou de lithine, la flamme prend une couleur jaune ou rouge, la potasse devient alors difficile à reconnaître. Si la potasse n'est mêlée qu'à quelques centièmes de son poids de soude ou de lithine, la partie de la flamme extérieure la plus rapprochée de la substance est encore assez violette pour indiquer la présence de la potasse.

On peut reconnaître la potasse, même lorsqu'elle est mêlée à beaucoup de soude et de lithine, en colorant en brun très clair une perle de borax à l'aide de l'oxyde de nickel, et en fondant cette perle avec une assez grande quantité de la substance à essayer. Le globule, après le refroidissement, paraît d'un *bleu très clair*.

Le chlorure de potassium, l'azotate et le carbonate de potasse fondent facilement sur le fil de platine, et colorent la flamme en violet pâle.

Sodium.

La soude caustique, le chlorure de sodium, l'azotate, le carbonate et la plupart des autres sels à base de soude, chauffés à l'extrémité d'un fil de platine, colorent le dard de la flamme en jaune légèrement rougeâtre, et semblent en augmenter le volume.

La présence d'une grande quantité de potasse n'empêche pas la couleur jaune de se produire ; seulement la partie de la flamme la plus rapprochée de la substance est d'un violet tirant sur le jaune, tandis que la partie extrême de la flamme est toujours d'un jaune rougeâtre.

La soude mêlée à une petite quantité de lithine donne une coloration jaune plus rougeâtre que celle que produit la soude pure.

Lithium.

Les sels de lithine colorent la flamme en rouge. Lorsque la lithine est unie à de l'acide phosphorique, et que le sel ne contient pas de soude, la couleur rouge due à la lithine se montre encore d'une manière bien nette et très différente de la couleur d'un vert bleuâtre que donne l'acide phosphorique.

La soude tend à masquer les caractères de la lithine : cependant on a reconnu que, lorsqu'au lieu de fondre à une température élevée le mélange de ces deux corps, on le chauffe légèrement, la flamme se colore encore en rouge, même lorsque la lithine est en petite quantité.

La lithine diffère encore de la potasse et de la soude en ce qu'elle attaque rapidement le platine et laisse autour du point sur lequel elle a été chauffée une trace d'un jaune sombre. Les sels de lithine mêlés avec de la soude, qui élimine la lithine, produisent le même effet.

Baryum.

Les sels de baryte, à l'exception des silicates, colorent la flamme extérieure en vert jaunâtre.

Le sulfate de baryte pur est très difficilement fusible; lorsqu'il est mêlé avec du sulfate de strontiane, il devient beaucoup plus facile à fondre. La perle qu'il donne avec le carbonate de soude, sur le fil de platine, est transparente, même en présence du sulfate de strontiane ; le sulfate de chaux rend le globule opaque.

Le mélange de ces trois sulfates exposé sur un charbon à l'action prolongée de la flamme de réduction, produit des sulfures de baryum et de strontium qui sont absorbés par le charbon et de la chaux qui reste à la surface. L'oxyde de fer que le sulfate de baryte contient presque toujours, adhère également au charbon et ne le pénètre pas.

La baryte donne un verre limpide avec le borax et le sel de phosphore; avec l'azotate de cobalt, elle produit une perle qui présente pendant qu'elle est chaude, une couleur jaune de rouille ou rouge qui disparaît par le refroidissement.

Strontium.

La strontiane et ses sels colorent la flamme en pourpre. Un mélange de charbon et de sulfate de strontiane chauffé au feu de réduction, donne du sulfure qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique dans une petite capsule de porcelaine : on évapore la liqueur à siccité, on traite le résidu par l'alcool, qu'on absorbe ensuite par une boulette de coton à laquelle on met le feu : la flamme de l'alcool se colore alors en rouge intense, surtout à la partie extérieure.

La présence de la strontiane empêche de reconnaître la coloration produite par la baryte : quand ces deux bases se trouvent mélangées, on doit recourir aux caractères ordinaires des sels de baryte et de strontiane.

Calcium.

Les sels de chaux, et principalement le carbonate, répandent un vif éclat quand on les chauffe fortement à l'extrémité de la pointe bleue du dard. Ils colorent la flamme en rouge, mais avec beaucoup moins d'intensité que les sels de strontiane.

Le sulfate de chaux est très difficile à fondre; il produit, avec un excès de carbonate de soude, une perle trouble, et se distingue par cette propriété des sels de strontiane et de baryte. Le sulfate de chaux, fondu sur le charbon à la flamme de réduction, n'est pas absorbé comme les sulfates de baryte et de strontiane.

La chaux isolée n'éprouve ni fusion, ni altération lorsqu'on la chauffe au chalumeau : le carbonate de chaux donne, avec le sel de phosphore, un verre limpide qui conserve sa transparence après le refroidissement.

La chaux, traitée par l'azotate de cobalt, produit une masse noire, ou d'un gris sombre qui est infusible.

Pour reconnaître avec certitude la présence de la chaux, on a recours en général à la voie humide.

Magnésium.

La magnésie n'éprouve aucune altération lorsqu'on la chauffe au chalumeau. Le carbonate de magnésie se change facilement en magnésie caustique qui bleuit le papier de tournesol, et verdit le sirop de violettes.

La magnésie forme avec le sel de phosphore un verre limpide qui devient d'un blanc de lait en se refroidissant, lorsqu'il a été saturé de magnésie.

Les sels de magnésie mouillés avec une dissolution d'azotate de cobalt et chauffés dans la flamme d'oxydation, donnent un verre d'un rose très clair; cette couleur ne se manifeste nettement qu'après le refroidissement.

On est souvent obligé de recourir à la voie humide pour reconnaître dans un mélange la présence de la magnésie.

Aluminium.

L'alumine est infusible : elle fond difficilement avec le borax, et donne à la longue un verre clair qui est incolore, si l'alumine n'est pas mêlée

avec des oxydes colorants : elle produit avec le sel de phosphore un verre transparent.

Tous les sels d'alumine humectés d'une dissolution étendue de cobalt, et chauffés dans la flamme oxydante, se colorent en bleu : si l'on ajoute trop de sel de cobalt, la coloration devient d'un bleu tellement foncé, qu'elle paraît noire. Toutefois ce caractère, qui est précieux pour reconnaître l'alumine pure, cesse de se manifester sous l'influence d'un grand nombre de corps. La coloration bleue sert surtout à reconnaître l'alumine dans les silicates infusibles.

Glucinium.

La glucine fond très facilement avec le borax, et donne un verre qui devient d'un blanc de lait en se refroidissant ; elle est infusible dans le sel de phosphore. Chauffée avec de l'azotate de cobalt, dans la flamme d'oxydation, elle se colore en bleu grisâtre clair, ou en noir.

Yttrium.

L'yttria ne change pas d'aspect quand on la chauffe à la flamme du chalumeau. Elle se dissout en grande quantité dans le borax, et donne, comme la glucine, un verre laiteux en se refroidissant. Elle n'est pas colorée par l'azotate de cobalt.

Terbium.

L'oxyde de terbium, à l'état de pureté, se comporte au chalumeau comme l'yttria.

Erbium.

L'oxyde d'erbium, qui est jaune, prend une couleur plus claire, et acquiert une certaine transparence dans la flamme de réduction. Il se dissout lentement dans le borax, et dans le sel de phosphore, en donnant un verre transparent, qui devient d'un blanc de lait par le refroidissement. Il ne fond pas avec le carbonate de soude, et n'est pas coloré par l'azotate de cobalt.

Zirconium.

La zircone est infusible, comme la chaux et la magnésie ; elle rend la flamme très éclatante.

Elle fond facilement, lorsqu'on la chauffe avec le borax, en donnant un verre qui devient laiteux par le refroidissement, quand il a été saturé de zircone. La zircone fond plus difficilement dans le sel de phosphore, et donne un verre qui devient trouble. Elle ne fond pas avec le carbonate de soude, et se colore en violet sale par l'azotate de cobalt.

Thorium.

La thorine est infusible; elle se dissout en petite quantité dans le borax et dans le sel de phosphore; elle ne se dissout pas dans le carbonate de soude, et n'est pas colorée par l'azotate de cobalt.

Cérium.

Le protoxyde de cérium est transformé facilement par la flamme du chalumeau en sesqui-oxyde, qui ne s'altère pas dans la flamme de réduction.

L'oxyde de cérium fond avec le borax dans la flamme d'oxydation, et donne un verre rouge ou d'un jaune foncé; mais par le refroidissement, la couleur perd de son intensité, et devient d'un jaune pur. A un certain point de saturation, le verre peut devenir opaque : dans la flamme de réduction, sa couleur s'affaiblit beaucoup; et un verre qui ne serait devenu que jaune dans la flamme d'oxydation, deviendrait incolore dans la flamme de réduction.

L'oxyde de cérium se comporte avec le sel de phosphore dans la flamme d'oxydation comme avec le borax; seulement la couleur disparaît complétement par le refroidissement. Dans la flamme de réduction, le verre est incolore à froid comme à chaud, ce qui distingue l'oxyde de cérium de l'oxyde de fer; et de plus, le verre reste transparent, même lorsqu'il est saturé.

Chauffé avec le carbonate de soude, l'oxyde de cérium ne se dissout pas; le fondant est absorbé par le charbon, et le protoxyde de cérium reste, avec un aspect blanc ou gris. Traité par l'azotate de cobalt, il ne change pas de couleur.

Lanthane.

L'oxyde de lanthane n'éprouve aucune modification lorsqu'on le chauffe dans l'une ou l'autre flamme. Il forme, avec le borax et le sel de phosphore, un verre qui devient opaque par le refroidissement. Il n'est pas dissous par le carbonate de soude, et ne produit aucune coloration avec l'azotate de cobalt.

Didyme.

L'oxyde de didyme n'est pas altéré dans la flamme oxydante, tandis qu'il passe du brun au gris dans la flamme de réduction : il forme, avec le borax et le sel de phosphore, un verre transparent de couleur améthyste. Il ne se dissout pas dans le carbonate de soude, et n'est pas coloré par l'azotate de cobalt.

Manganèse.

Les oxydes de manganèse ne sont pas fusibles, et deviennent bruns après la calcination. Fondus avec le borax dans la flamme oxydante, ils donnent un verre de couleur améthyste à chaud, et rouge un peu violacé à froid. Un excès d'oxyde produit un verre noir qui ne paraît transparent qu'en couches très minces. Ce verre devient incolore dans la flamme de réduction, surtout sur le charbon et en présence de l'étain.

Le verre produit avec les oxydes de manganèse et le sel de phosphore est violet : avec le carbonate de soude, la perle acquiert une couleur d'un bleu vert que la flamme de réduction ne fait pas disparaître.

Quand la proportion d'oxyde de manganèse est trop faible pour colorer le verre, il suffit d'ajouter au mélange une petite quantité d'azotate de potasse. En général, on essaie les oxydes de manganèse avec la soude sur une lame de platine. La couleur verte du mélange (caméléon minéral) devient le principal indice de la présence du manganèse. Un dix-millième de cet oxyde suffit pour colorer la soude en vert.

La présence de certains oxydes métalliques peut masquer ou modifier les caractères du manganèse.

L'oxyde de fer tend à ramener au jaune la couleur verte du caméléon; et lorsqu'on calcine le mélange dans la flamme de réduction, sur un charbon, en présence d'une petite quantité d'étain, le verre, au lieu de devenir incolore, comme avec les oxydes de manganèse purs, conserve une teinte verte due à la formation du protoxyde de fer.

Les oxydes de manganèse, mêlés à de l'oxyde de cobalt et à de la silice, donnent un verre qui paraît bleu ; avec l'oxyde de chrôme, la perle est d'un vert plus ou moins jaune.

Lorsque les oxydes de manganèse sont mêlés à des sulfures ou à des arséniures, il faut soumettre le mélange au grillage avant de l'essayer au chalumeau.

Fer.

Le sesqui-oxyde de fer ne change pas lorsqu'on le chauffe à la flamme extérieure, mais il noircit et devient magnétique dans la flamme intérieure.

Au feu d'oxydation, l'oxyde de fer donne avec le borax un verre dont la couleur rouge-sombre devient jaunâtre et quelquefois même disparaît entièrement par le refroidissement. Dans la flamme de réduction, la perle devient d'un vert-bouteille ou d'un vert-bleuâtre.

Quand l'oxyde de fer est mêlé aux oxydes de plomb, d'étain, de bismuth, d'antimoine, de zinc, etc., on le dissout dans le borax à la flamme de réduction, et l'on obtient un verre formé de borate de protoxyde de fer et de soude mêlé à des grains métalliques qu'on en sépare lorsque la

perle est encore molle. La masse vitreuse chauffée de nouveau au feu de réduction, donne une perle d'un vert-bouteille ou d'un vert-bleuâtre. La présence de l'étain facilite la transformation du sesqui-oxyde de fer en protoxyde.

Si le fer est mêlé avec du cobalt, on reconnaît la présence de ce dernier métal à la couleur bleue du verre après le refroidissement. La perle chauffée dans la flamme oxydante est verte, et présente des nuances diverses, soit à chaud, soit après le refroidissement, parce que la couleur jaune du sesqui-oxyde de fer produit du vert avec la couleur bleue due à l'oxyde de cobalt.

Lorsque le fer est uni à des sulfures ou à des arséniures, il faut griller le mélange avant de le traiter par le borax au feu d'oxydation. La couleur jaune du sesqui-oxyde de fer peut alors être facilement reconnue. Toutefois, si le fer était mêlé avec du cuivre, la couleur bleue produite par l'oxyde de cuivre formerait du vert avec la couleur jaune du peroxyde de fer. Quand ce cas se présente, on chauffe la perle sur du charbon à la flamme de réduction, jusqu'à ce que tout le cuivre se soit séparé à l'état métallique; la perle devient d'un vert-bouteille, et acquiert plus de transparence par sa fusion avec l'étain.

Si le fer est mélangé avec du manganèse, la couleur que cet oxyde donne à la perle doit disparaître sur le charbon dans la flamme de réduction.

Quand l'oxyde de fer est mêlé avec de l'oxyde de chrôme, on reconnaît ce dernier oxyde en chauffant le mélange avec du salpêtre et de la potasse dans la flamme oxydante. La masse traitée par l'eau donne une dissolution jaune de chromate de potasse, et laisse l'oxyde de fer à l'état de poudre insoluble.

Un mélange d'oxydes de fer et d'uranium se reconnaît en fondant avec du bisulfate de potasse la matière à essayer; on dissout la masse dans l'eau, et l'on y ajoute du carbonate de potasse en excès; l'oxyde de fer est précipité, tandis que l'oxyde d'uranium reste dans la dissolution.

L'oxyde de fer, mêlé au tungstène et au titane, donne un verre jaune, quand on le fond dans la flamme oxydante, avec le sel de phosphore, parce que le tungstène et le titane forment eux-mêmes des verres d'un jaune clair dans la flamme oxydante; mais dans la flamme réductive, le sel de phosphore forme avec ces métaux une perle d'un rouge de sang plus ou moins foncé.

Chrôme.

L'oxyde de chrôme donne avec le borax, dans la flamme d'oxydation, un verre jaune à chaud et vert-bleuâtre à froid. Lorsque la proportion d'oxyde de chrôme est considérable, la perle est d'un rouge foncé à

chaud, jaune pendant le refroidissement, et d'un beau vert très légèrement bleuâtre à froid. La perle devient verte dans la flamme de réduction, et conserve cette couleur après le refroidissement. L'addition de l'étain ne produit aucun changement.

Dans la flamme d'oxydation, l'oxyde de chrôme donne avec le sel de phosphore un verre rougeâtre à chaud, d'un vert sale pendant le refroidissement, et d'un beau vert à froid. Les couleurs sont plus intenses dans la flamme de réduction.

L'oxyde de chrôme se dissout dans le carbonate de soude et produit, dans la flamme oxydante, un verre brun foncé à chaud, jaune et transparent après le refroidissement. Ce verre devient opaque dans la flamme réductive, et paraît vert à froid.

Les minerais dans lesquels la présence du chrôme ne peut être directement constatée par les phénomènes de coloration sont fondus dans la flamme oxydante avec un mélange à poids égaux de carbonate de soude et de nitre. En peu de temps, tout le chrôme passé à l'état de chromate de potasse.

On traite la masse par l'eau bouillante; si la liqueur contient du manganate de potasse, elle passe rapidement du vert au violet : on fait bouillir cette dissolution avec de l'acide acétique, sans la séparer de la partie insoluble ; l'acide permanganique se décompose, et la liqueur devient jaunâtre ; on la décante, et l'on y ajoute de l'acétate de plomb qui produit un précipité jaune de chromate de plomb, facile à reconnaître.

Si la substance soumise à l'examen contenait du soufre ou du phosphore, le précipité de chromate serait mêlé de sulfate et de phosphate de plomb ; un essai avec le sel de phosphore indiquerait alors facilement la présence du chrôme.

Nickel.

L'oxyde de nickel se dissout facilement dans le borax, et donne un verre orangé ou rougeâtre qui devient jaune ou presque incolore par le refroidissement. Une proportion considérable d'oxyde de nickel donne pendant la fusion un verre opaque et brun, qui devient rouge sombre, et transparent par le refroidissement.

A la flamme de réduction, le verre devient grisâtre par l'interposition de parcelles métalliques de nickel.

La soude ne dissout pas l'oxyde de nickel; en présence d'une grande quantité de soude, cet oxyde est réduit facilement et donne une poudre métallique blanche, brillante, qui est attirée par l'aimant.

Cobalt.

L'oxyde de cobalt fond aisément dans le borax, et forme avec ce réactif un verre transparent d'une belle couleur bleue. Il suffit d'une très faible quantité d'oxyde de cobalt pour colorer les fondants en bleu : si la proportion de cet oxyde était trop forte, le verre paraîtrait noir.

Le fer mêlé au cobalt tend à donner une perle colorée en vert; pour reconnaître alors avec certitude la présence du cobalt, on chauffe l'essai avec un fondant que l'on renouvelle plusieurs fois; le fer, étant plus oxydable que le cobalt, s'oxyde le premier, et entre en dissolution dans le fondant, tandis que le cobalt s'oxyde en dernier lieu, et finit par donner une perle d'un bleu pur.

S'il se trouvait dans l'essai une certaine quantité de nickel et de cuivre, ces deux métaux s'oxyderaient après le cobalt et altéreraient la teinte bleue de la perle; il suffit de chauffer la perle avec du charbon, à la flamme de réduction, pour faire passer le nickel et le cuivre à l'état métallique; la perle reprend alors sa teinte d'un bleu pur.

Zinc.

Pour reconnaître au moyen du chalumeau la présence du zinc, on se fonde : 1° sur la volatilité de ce métal; 2° sur la fixité de son oxyde; 3° sur la couleur jaune que prend l'oxyde de zinc lorsqu'il est chaud, et sur la propriété que possède l'oxyde de zinc d'être coloré en vert par la solution de cobalt.

Lorsque la substance à examiner contient beaucoup de zinc, on la soumet directement à l'action du chalumeau; mais si la proportion de ce métal est faible, il faut traiter la matière par un fondant composé de 2 parties de carbonate de soude et d'une partie et demie de borax. Dans les deux cas, on chauffe la substance sur un charbon dans la flamme réductive; le zinc se volatilise, et forme au contact de l'air un oxyde qui se dépose sur le charbon; on constate que cet oxyde est jaune à chaud, et incolore à froid.

Si le zinc contient du plomb, on remarque que l'oxyde de zinc se dépose près du corps à essayer, tandis que la plus grande partie de l'oxyde de plomb semble s'en éloigner.

Pour caractériser nettement le zinc, il est mieux de mouiller légèrement la poudre à essayer avec une dissolution de cobalt et de la chauffer fortement à la flamme d'oxydation; l'oxyde de plomb se volatilise complétement, et l'oxyde de zinc se colore en vert après le refroidissement.

L'oxyde de zinc ne se dissout pas dans le borax.

Cadmium.

Lorsque le zinc est mêlé à du cadmium, ce dernier métal produit d'abord un oxyde d'un rouge brun sur lequel l'oxyde de zinc vient se déposer.

L'oxyde de cadmium, chauffé à la flamme de réduction, disparaît en quelques instants en laissant sur le charbon une trace rouge ou d'un jaune orangé. On reconnaît ainsi la présence d'un ou deux centièmes de cadmium dans le zinc.

Le cadmium étant beaucoup plus volatil que le zinc, le plomb, l'antimoine et le bismuth, si l'on chauffe modérément du cadmium contenant un ou plusieurs de ces métaux, on remarque au bout de peu de temps à côté de l'essai un dépôt rouge brun d'oxyde de cadmium.

Le borax dissout une très grande quantité d'oxyde de cadmium, et produit un verre transparent dont la couleur jaunâtre disparaît en grande partie par le refroidissement.

Étain.

Le protoxyde d'étain anhydre ou hydraté brûle comme de l'amadou en se changeant en acide métastannique. Il fond, mais très difficilement avec le borax, et produit un verre transparent. Les sels d'étain donnent sur le charbon, avec le carbonate de soude, et plus facilement avec le cyanure de potassium, un culot blanc d'étain métallique, très fusible et malléable. Ce culot, séparé de la scorie qui l'enveloppe, et chauffé sur un charbon dans la flamme oxydante, se recouvre d'une croûte blanche non volatile.

Lorsque l'étain est mêlé avec du fer, on traite le mélange à la flamme de réduction sur le charbon, avec un mélange de borax et de soude; la scorie retient l'oxyde de fer, tandis qu'on obtient un grain d'étain métallique.

Le traitement par la soude, au feu de réduction, permet de reconnaître 1/200 d'étain dans certains minerais de tantale, de titane et d'uranium.

Titane.

L'acide titanique ne change pas d'aspect quand on le chauffe sans fondant; mais il donne avec le borax, dans la flamme oxydante, un verre qui paraît jaune à chaud, quand il est chargé d'acide titanique, et qui est incolore à froid. Le verre prend, avec un excès d'acide titanique, l'aspect de l'émail : il devient jaune clair dans la flamme de réduction, s'il ne renferme qu'une petite quantité de titane; mais s'il en contient beaucoup, il acquiert une couleur d'un jaune foncé. Une sursaturation produirait un émail bleuâtre.

Dans la flamme d'oxydation, l'acide titanique se comporte avec le sel de phosphore comme avec le borax; mais dans la flamme de réduction, le verre obtenu avec le sel de phosphore paraît jaune à chaud, et en se refroidissant il devient d'abord rouge et ensuite d'un beau violet. Un grand excès d'acide titanique rend le verre opaque, mais ne donne pas d'émail. Lorsque l'acide titanique contient du fer, la perle paraît d'un brun jaune ou d'un brun rouge après le refroidissement; mais une addition d'étain fait disparaître sa couleur.

L'acide titanique se dissout avec effervescence dans le carbonate de soude en donnant un verre jaune foncé que le charbon n'absorbe pas, et qui devient grisâtre ou blanc après le refroidissement.

Il existe un grand nombre d'oxydes qui masquent les caractères du titane avec les fondants; mais on peut toujours reconnaître ce métal, fût-il en très petite quantité, par le procédé suivant :

On fond la substance réduite en poudre très fine, avec 6 ou 8 fois son poids de bisulfate de potasse; la fusion doit être opérée en plusieurs fois dans une petite cuillère de platine; on fait bouillir la masse fondue avec une petite quantité d'eau, et on laisse déposer les matières non dissoutes. La dissolution décantée est sursaturée par quelques gouttes d'acide azotique dans une petite capsule de porcelaine, et portée à l'ébullition avec 5 ou 6 fois son poids d'eau. L'acide titanique se précipite peu à peu sous la forme d'une poudre blanche qu'on recueilie sur un petit filtre, et qu'on lave avec quelques gouttes d'acide azotique faible : on examine ensuite les caractères de l'acide titanique par les moyens que nous avons indiqués.

Plomb.

Le plomb se reconnaît en général à la couleur jaune de son protoxyde, et à la propriété que présente cet oxyde de former, par la fusion, un verre d'un jaune orangé, qui se réduit sur le charbon en un grain de plomb métallique, dont on constate facilement la mollesse, la malléabilité et la grande fusibilité.

L'oxyde de plomb donne avec le borax un verre transparent, qui est jaune à chaud et incolore à froid.

Ce verre ne devient pas globulaire sur le charbon, il s'y étale, pendant que le plomb se réduit en bouillonnant et en coulant vers les bords du charbon.

L'antimoine et le bismuth augmentent l'intensité de la couleur jaune de l'oxyde de plomb.

Lorsque le plomb est mêlé avec du zinc, ce dernier métal ne s'oppose pas à la coloration de l'oxyde de plomb, et la flamme extérieure présente encore une teinte d'un bleu d'azur.

Bismuth.

Le bismuth chauffé sur un charbon donne un oxyde d'un jaune orangé foncé, qui devient jaune citron par le refroidissement, et blanc bleuâtre quand il est en couches très minces.

Une petite quantité d'oxyde de bismuth forme, avec le borax, une perle jaune à chaud et incolore à froid.

Si cet oxyde est en excès, il donne une perle d'un rouge jaunâtre à chaud, qui devient jaune et opaline en se refroidissant. Traité par le borax sur le charbon dans la flamme réductive, ce verre devient d'abord gris et opalin ; il subit ensuite une sorte d'ébullition jusqu'à ce que le bismuth se soit volatilisé, et redevient limpide. Cette réaction s'opère plus rapidement par l'addition d'un peu d'étain.

L'oxyde de bismuth, mêlé au sel de phosphore, se dissout dans la flamme oxydante, en donnant un verre clair et incolore. Un excès d'oxyde de bismuth produit un verre jaune à chaud, qui devient incolore, et se trouble par le refroidissement. Dans la flamme de réduction, ce verre est incolore à chaud ; mais à froid, il est d'un gris noir et opaque.

L'oxyde de bismuth est presque immédiatement réduit par le carbonate de soude sur le charbon. Il n'est pas coloré par l'azotate de cobalt.

Antimoine.

L'oxyde d'antimoine se volatilise dans la flamme oxydante, mais il est ramené à l'état métallique dans la flamme de réduction : il se forme un dépôt d'oxyde sur les parties du charbon voisines du métal réduit, et la flamme prend une teinte d'un bleu verdâtre.

Le borax dissout l'oxyde d'antimoine en grande quantité, et produit, dans la flamme oxydante, un verre qui paraît jaune pendant qu'il est chaud, et devient presque incolore par le refroidissement. En chauffant ce verre pendant très longtemps dans la flamme oxydante, on volatilise tout l'antimoine.

La perle que l'on forme avec le borax dans la flamme d'oxydation, devient grise ou noire et perd sa transparence dans la flamme de réduction. Si on laissait trop longtemps la perle exposée à l'action de cette flamme, tout l'antimoine s'en séparerait à l'état métallique.

L'oxyde d'antimoine se dissout avec effervescence dans le sel de phosphore en formant une perle jaunâtre à chaud, qui se comporte comme la perle de borax et l'oxyde d'antimoine dans la flamme de réduction.

L'oxyde d'antimoine est réduit sur le charbon par le carbonate de soude, et se volatilise peu à peu en déposant un anneau d'oxyde d'antimoine sur les parties voisines du point chauffé.

L'antimoine se reconnaît dans un alliage, au dépôt blanc qu'il forme

quand on le chauffe. Si l'alliage contient des métaux volatils, tels que le plomb et le bismuth, ces derniers métaux se déposent à l'état d'oxydes avec l'oxyde d'antimoine; en soumettant ce dépôt à l'action de l'acide borique, dans la flamme de réduction, à une température peu élevée, on obtient un résidu d'antimoine pur que l'on reconnaît aux caractères ordinaires, et surtout en le dissolvant, à la flamme d'oxydation, dans le sel de phosphore, et en soumettant pendant un instant la perle avec un peu d'étain à la flamme de réduction.

Lorsque l'antimoine est allié à une proportion considérable de cuivre, on obtient un verre gris foncé ou noir dont on peut chasser entièrement l'antimoine par une forte chaleur; la coloration due au cuivre apparaît en dernier lieu.

Pour reconnaître un mélange de sulfure d'antimoine et de sulfure d'arsenic, on le chauffe dans un tube de verre fermé par un bout; ce dernier sulfure se volatilise, et bientôt il ne reste plus qu'une masse noire de sulfure d'antimoine. On coupe la partie inférieure du tube, et l'on essaie le résidu qu'il contient en le chauffant dans un tube ouvert par les deux bouts. Il se produit un dégagement d'acide sulfureux et un dépôt blanc d'oxyde d'antimoine.

Cuivre.

L'oxyde de cuivre, exposé au feu d'oxydation, se fond en un globule noir qui s'étend peu à peu sur le charbon. Au feu de réduction l'oxyde de cuivre est réduit et affecte la couleur rouge, brillante qui caractérise le cuivre métallique; mais aussitôt que l'insufflation cesse, la surface de ce métal s'oxyde de nouveau et redevient brune : à une température très élevée, les parcelles de cuivre se réunissent et donnent un grain métallique rouge.

Le bi-oxyde de cuivre se dissout dans le borax, et lui communique une couleur verte à chaud et bleue à froid. Si la quantité d'oxyde de cuivre est considérable, la perle est d'un vert si foncé à chaud qu'elle paraît opaque; mais, par le refroidissement, elle redevient transparente et d'un bleu verdâtre. Dans la flamme de réduction, ce verre se décolore d'abord, et prend ensuite une teinte rouge en devenant opaque. Le cuivre métallique se sépare après une calcination prolongée, et la perle devient incolore.

L'oxyde de cuivre se comporte avec le sel de phosphore comme avec le borax ; seulement les colorations sont moins intenses qu'avec ce dernier sel.

Chauffé sur le fil de platine avec le carbonate de soude, l'oxyde de cuivre forme une perle limpide et verte qui perd sa couleur et devient opaque par le refroidissement. Ce verre est réduit sur le charbon et laisse déposer le cuivre qu'il contient.

Lorsque l'oxyde de cuivre est mêlé aux oxydes d'antimoine, de bismuth et de plomb, la perle ne présente plus avec netteté le caractère distinctif du cuivre ; elle devient d'un gris foncé dans la flamme de réduction.

Alors il faut soumettre le mélange, sur le charbon, à la flamme oxydante, pour en éliminer par la volatilisation la plus grande partie de l'antimoine, du bismuth et du plomb. On ajoute un peu d'acide borique au mélange qu'on chauffe dans la flamme de réduction. L'oxyde de plomb reste en dissolution dans l'acide borique, tandis que le bismuth et l'antimoine sont volatilisés. Le verre présente ensuite avec le sel de phosphore les caractères de l'oxyde de cuivre.

Pour reconnaître une très petite quantité de cuivre allié à l'étain, on chauffe l'alliage dans la flamme d'oxydation avec le sel de phosphore sur un charbon. Comme l'étain s'oxyde et se dissout le premier, on arrive assez facilement, par des traitements successifs, à obtenir un culot métallique, contenant tout le cuivre de l'alliage, et seulement des traces d'étain. Le culot est ensuite traité par le sel de phosphore à la manière ordinaire.

Lorsque le cuivre se rencontre dans des pyrites martiales ou dans des combinaisons salines en trop petite quantité pour qu'il soit possible de le reconnaître par les procédés qui viennent d'être indiqués, on mêle la substance préalablement grillée avec 2 parties de carbonate de soude, 1 partie de borax et quelques millièmes de plomb. Ce mélange est soumis à la flamme de réduction ; le cuivre qu'il contient s'allie au plomb, et forme un culot qu'on essaie, comme on l'a indiqué précédemment, par l'acide borique et le sel de phosphore.

Quand le cuivre et le fer se rencontrent ensemble dans une même matière, on les réduit dans le même essai en particules distinctes, que l'on peut reconnaître à leur couleur, et séparer avec le barreau aimanté.

Les composés de cuivre colorent en vert intense la flamme extérieure. Quand ils sont mêlés à beaucoup de plomb, la flamme est bleue dans le centre, et verte sur les bords. Lorsque la coloration n'est pas apparente, il faut réduire en poudre fine la substance à analyser, la mouiller avec de l'acide chlorhydrique, et la porter dans la flamme intérieure qui se colore en bleu d'azur, en bleu verdâtre, et quelquefois en bleu rougeâtre.

Uranium.

Le sesqui-oxyde d'uranium se comporte comme l'oxyde de fer quand on le chauffe avec du borax ; seulement la coloration est plus faible dans la flamme d'oxydation, et plus intense dans la flamme de réduction.

Chauffé dans cette dernière flamme avec le sel de phosphore, l'oxyde d'uranium forme une perle limpide, qui est jaune à chaud et d'un vert

jaunâtre à froid. Cette perle prend, dans la flamme de réduction, une couleur verte, dont l'intensité augmente par le refroidissement.

L'oxyde d'uranium calciné avec un grand excès de carbonate de soude, pénètre dans l'intérieur du charbon, sans toutefois se réduire à l'état métallique. Il n'est pas coloré par l'oxyde de cobalt.

Lorsque le sesqui-oxyde d'uranium est pur, on le reconnaît facilement en le chauffant avec le sel de phosphore; mais quand il contient des oxydes de fer et de titane, on doit fondre avec du bisulfate de potasse la substance réduite en poudre fine, traiter par l'eau la masse fondue, et y ajouter un excès de carbonate de potasse, qui ne dissout que l'oxyde d'uranium.

Si la substance contient du cuivre, on sépare ce métal en chauffant l'essai sur du charbon dans la flamme de réduction, avec du carbonate de soude, du borax et une très petite quantité d'argent pur, jusqu'à ce que tout le cuivre soit réduit et allié à l'argent. Les scories qui contiennent, outre l'oxyde d'uranium, des oxydes non réductibles, sont séparées du culot métallique, et dissoutes dans l'acide azotique.

Le carbonate d'ammoniaque, versé en excès dans cette dissolution, dissout l'oxyde d'uranium et le sépare ainsi des autres oxydes dont les carbonates sont insolubles dans ce réactif.

Molybdène.

L'acide molybdique fond en se colorant en brun, se volatilise ensuite et se condense près du point chauffé, sous la forme d'une poudre cristalline jaunâtre qui devient blanche après le refroidissement. Si l'on volatilise de nouveau le dépôt produit, il reste une couche mince d'une poudre d'un rouge de cuivre foncé et d'un aspect métallique, consistant en oxyde de molybdène. Cet oxyde est absorbé à une température élevée par le charbon dans la flamme de réduction, et ramené à l'état métallique. En se volatilisant, l'acide molybdique colore la flamme en vert jaunâtre.

L'acide molybdique, dissous dans le borax au milieu de la flamme d'oxydation, donne un verre transparent et incolore s'il ne contient qu'une petite quantité d'acide molybdique; ce verre paraît jaune à chaud et incolore à froid quand il contient une plus grande quantité de cet acide. Un excès d'acide molybdique donne une perle d'un rouge foncé à chaud, qui se change par le refroidissement en un émail d'un gris bleuâtre. Ces verres deviennent bruns dans la flamme de réduction.

Sous l'influence de la flamme d'oxydation, l'acide molybdique se dissout dans le sel de phosphore en donnant un verre transparent, qui est d'un jaune verdâtre à chaud et presque incolore à froid lorsqu'il contient un excès d'acide molybdique La couleur de ce verre devient plus foncée sur le charbon au feu d'oxydation; il prend une teinte verte par le

refroidissement. Dans la flamme de réduction, les perles précédentes acquièrent une couleur d'un vert sale à chaud, et d'un vert pur à froid.

Cette teinte est plus foncée en présence de l'étain.

L'acide molybdique peut être reconnu facilement par le procédé suivant :

On fond avec du salpêtre la substance réduite en poudre fine ; on dissout la masse dans l'eau bouillante, on décante la liqueur claire, et après y avoir versé quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on y plonge une petite lame de cuivre bien décapée. La dissolution acquiert aussitôt une couleur d'un bleu d'azur due à la formation d'un oxyde de molybdène intermédiaire (molybdate de protoxyde de molybdène).

Tungstène.

L'acide tungstique ne change pas d'aspect quand on le chauffe à une température modérée dans la flamme d'oxydation ; mais il devient noir, sans se fondre, dans la flamme de réduction. Il donne avec le borax, au milieu de la flamme oxydante, un verre transparent qui est jaune à chaud et devient blanc à froid en prenant l'aspect d'un émail ; si la proportion d'acide tungstique est faible, le verre est incolore dans la flamme de réduction ; mais avec un excès d'acide tungstique, le verre devient jaune à chaud et brun foncé à froid. Ces couleurs sont plus foncées quand on opère sur le charbon, surtout avec addition d'étain.

L'acide tungstique se dissout en grande quantité dans le sel de phosphore, et devient d'un jaune clair dans la flamme oxydante si la saturation est complète.

Dans la flamme de réduction, le sel de phosphore dissout l'acide tungstique en se colorant en bleu. En présence du fer, le verre refroidi est d'un rouge de sang comme avec le titane ; et suivant les proportions de fer la perle devient bleue ou verte.

L'acide tungstique se dissout avec effervescence dans le carbonate de soude en donnant un verre de couleur foncée qui devient cristallin et blanc, ou jaunâtre par le refroidissement. Si la proportion de tungstène est très faible, il se forme une perle cristalline de tungstite de soude.

L'acide tungstique se réduit lorsqu'on le chauffe avec du carbonate de soude dans la flamme désoxydante.

Vanadium.

L'acide vanadique est infusible. La partie qui se trouve en contact avec le charbon est absorbée, tandis que le reste passe à l'état de sous-oxyde de vanadium et prend la couleur et l'aspect du graphite.

Le borax et le sel de phosphore dissolvent l'acide vanadique dans la flamme oxydante en se colorant en jaune plus ou moins foncé. Ce verre

devient bleuâtre à chaud dans la flamme de réduction, et d'un beau vert de chrôme par le refroidissement.

L'acide vanadique fond avec le carbonate de soude, et se trouve ensuite absorbé par le charbon.

Lorsqu'une substance contenant du vanadium est fondue dans une cuiller de platine avec trois fois son poids de nitre, il se forme du vanadate de potasse qui reste mêlé à l'excès de nitre et à de l'azotite de potasse. Si la substance renferme du chrôme et du phosphore, ces deux corps passent à l'état de chromate et de phosphate alcalin.

La masse fondue, chauffée avec un excès d'acide acétique, donne une dissolution qu'on mêle avec de l'acétate de plomb; il se forme un précipité d'un jaune clair qui se rassemble plus facilement quand on le chauffe, et dans lequel on peut reconnaître avec les fondants la présence de l'acide vanadique. Si la substance soumise à l'analyse contenait du chrôme, le précipité serait d'un jaune plus foncé, tandis qu'au contraire l'acide phosphorique affaiblirait la teinte du précipité. Dans ce dernier cas, on reconnaîtrait encore la présence du vanadium au moyen des fondants.

Tantale.

L'acide tantalique se colore en jaune pâle, quand on le chauffe, et redevient blanc par le refroidissement. Il se dissout facilement dans le borax avec lequel il forme une perle incolore et transparente qui se trouble par le refroidissement, quand elle contient un excès d'acide tantalique.

Cet acide se dissout en grande quantité dans le sel de phosphore; avec un excès tantalique, on obtient un verre jaune à chaud et incolore à froid.

L'acide tantalique se dissout avec effervescence dans le carbonate de soude, et produit, avec un excès de ce sel, une perle qui est absorbée peu à peu par le charbon.

Chauffé avec l'azotate de cobalt, l'acide tantalique prend une teinte d'un gris clair à chaud, et devient rose en se refroidissant. La présence d'un alcali communique au mélange une couleur d'un noir bleuâtre.

Niobium.

L'acide niobique devient d'un jaune verdâtre par la chaleur, et se comporte comme l'acide tantalique, quand on le traite par le borax dans la flamme d'oxydation; seulement, il faut employer une grande quantité d'acide niobique pour obtenir un verre qui se trouble par le refroidissement. Cet acide se dissout en proportion considérable dans le sel de phosphore, en donnant un verre transparent et incolore qui devient violet dans la flamme de réduction.

L'addition d'un peu de sulfate de protoxyde de fer produit une coloration d'un rouge de sang ; sous l'influence du sesqui-oxyde de fer, la perle paraît d'un jaune foncé à chaud, et d'un jaune clair après le refroidissement.

L'acide niobique se comporte avec le carbonate de soude comme l'acide tantalique. L'azotate de cobalt le colore en gris à chaud, et en vert sale à froid.

Pélopium.

L'acide pélopique est jaune quand on le chauffe. Il produit avec le borax les mêmes réactions que l'acide tantalique, dans la flamme d'oxydation. Un verre saturé à chaud d'acide pélopique prend une couleur d'un gris pâle en se refroidissant.

Sous l'influence de la flamme oxydante, l'acide pélopique se dissout en grande quantité dans le sel de phosphore, en formant une perle incolore et transparente qui devient violacée dans la flamme de réduction sur le charbon, si elle est saturée d'acide pélopique. Le sulfate de protoxyde de fer colore cette perle en rouge de sang.

L'acide pélopique se comporte avec le carbonate de soude comme l'acide tantalique, et devient d'un jaune clair quand on le chauffe avec de l'azotate de cobalt dans la flamme oxydante.

En fondant avec du bisulfate de potasse le mélange des acides titanique, tantalique, niobique et pélopique, et traitant la masse par l'eau, les trois derniers acides restent sans se dissoudre, tandis que le premier se dissout complétement.

Mercure.

Toutes les combinaisons mercurielles sont réduites, quand on les chauffe avec du carbonate de soude ou de la soude caustique. L'essai se fait dans un petit tube fermé par un bout.

Le mercure se volatilise et se dépose sur les parties froides du tube en globules qu'il est impossible de confondre avec d'autres métaux. Lorsque la quantité de mercure mise en liberté est très faible, on introduit dans le tube une feuille d'or suspendue à un fil de fer ; si la substance contient du mercure, l'or est blanchi par la vapeur de ce métal.

Argent.

L'oxyde d'argent est réduit par l'action de la chaleur seule. Lorsqu'on le traite par le borax dans la flamme d'oxydation, sur un fil de platine, une partie de l'oxyde d'argent se dissout, tandis que l'autre se réduit. Le verre devient blanc et opaque par le refroidissement.

L'argent métallique donne un verre semblable au précédent avec le borax. Ce verre chauffé sur le charbon, dans la flamme réductive, est

d'abord gris, parce qu'il s'en sépare de l'argent métallique très divisé ; mais ce métal se réunit bientôt en un culot, et la perle devient limpide et incolore.

L'argent et l'oxyde d'argent se dissolvent dans le sel de phosphore sous l'influence de la flamme oxydante, et donnent un verre jaune opaque, qui paraît rougeâtre à la lumière artificielle. Ce verre se comporte, dans la flamme de réduction, comme le verre de borax.

L'oxyde d'argent, chauffé avec le carbonate de soude, est réduit presque instantanément.

L'argent, allié à des métaux oxydables ou volatils, se sépare à l'état métallique, quand on calcine l'alliage sur du charbon ou dans une coupelle faite avec des cendres d'os.

L'arsenic peut être complétement séparé de l'argent par le grillage ; mais lorsque ce métal est allié au tellure, il est nécessaire de traiter le mélange sur le charbon, par une grande quantité de plomb, au feu d'oxydation.

Si l'argent est combiné avec beaucoup d'or, on traite l'alliage par le sel de phosphore qui dissout l'argent en donnant un verre jaune.

Lorsque des métaux fixes et facilement oxydables sont unis à l'argent, on les sépare en traitant le mélange par le borax dans la flamme oxydante. L'argent reste, tandis que les oxydes étrangers se dissolvent.

Pour reconnaître l'argent dans des sulfures, il faut les traiter sur le charbon, dans la flamme de réduction, par le plomb et le borax. On obtient un plomb argentifère qu'on passe ensuite à la coupelle.

Or.

L'oxyde d'or est facilement réduit quand on le chauffe seul ou avec des fondants.

Quand on expose, à une haute température, des alliages d'or avec des métaux volatils, ces derniers se réduisent en vapeurs et se déposent sur le charbon en se séparant de l'or.

Le plomb est séparé de l'or par la coupellation.

Le cuivre se reconnaît en traitant l'alliage par le sel de phosphore, sur le charbon, dans la flamme d'oxydation : on le sépare de l'or par la coupellation avec du plomb. L'argent, s'il s'en trouve dans l'alliage, reste uni à l'or. Lorsque le grain est jaune, la proportion d'argent est très faible, et l'on peut constater sa présence au moyen du sel de phosphore dans la flamme d'oxydation (voy. *Oxyde d'argent*). Si le grain métallique est blanc, on le traite par l'acide azotique, qui dissout l'argent et laisse l'or sous la forme d'une poudre brune ou noire. Toutefois, si le grain se colore en noir sans devenir pulvérulent, on doit le fondre avec de l'argent avant de le faire bouillir avec l'acide azotique.

Le résidu fondu seul ou avec le borax donne un grain d'or d'un jaune pur.

Platine, palladium, rhodium, iridium, ruthénium.

Ces métaux sont infusibles et inoxydables. Ils ne se dissolvent pas dans les fondants. Leurs oxydes sont facilement réductibles par la chaleur.

Quand on les passe à la coupelle avec du plomb pur, ils entrent d'abord en fusion, mais ils se déposent ensuite sur le bassin de la coupelle en poudre plus ou moins agglomérée, lorsque le plomb s'est entièrement oxydé ; on peut juger jusqu'à un certain point, d'après l'aspect de la coupelle, de la nature et de la proportion des métaux oxydables qui se trouvaient dans l'alliage.

Osmium.

L'oxyde d'osmium OsO^2 se change en acide osmique dans la flamme d'oxydation ; il est facilement ramené à l'état métallique dans la flamme de réduction. Lorsqu'on le chauffe, il se transforme rapidement en acide osmique, qui se volatilise dans la flamme oxydante en exhalant une odeur piquante caractéristique.

L'osmium, chauffé dans la flamme oxydante, agrandit la flamme et augmente son éclat.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

SUR LA MESURE

DES DENSITÉS DES VAPEURS.

La détermination de la densité de la vapeur d'une substance volatile sans décomposition peut se faire avec facilité, soit au moyen du procédé de Gay-Lussac, soit à l'aide de la méthode imaginée par M. Dumas.

Déterminer la densité de vapeur d'une substance, c'est chercher le rapport du poids d'un volume donné de la vapeur de cette substance au poids d'un égal volume d'air sec placé dans les mêmes circonstances de température et de pression.

Dans la méthode de Gay-Lussac, au lieu de chercher le poids d'un volume connu de vapeur, on se propose de déterminer au contraire le volume qu'occuperait un poids connu de vapeur.

Dans cette méthode, qui est surtout applicable aux substances très volatiles, et dont on ne peut se procurer que de très petites quantités, on introduit le corps dont on veut déterminer la densité de vapeur dans une petite ampoule de verre assez mince qu'on remplit entièrement et dont on ferme ensuite la pointe à la lampe ; la différence des poids de l'ampoule pleine et de l'ampoule vide donne le poids du liquide qu'elle contient.

On fait passer l'ampoule pleine et fermée dans la partie supérieure d'une éprouvette graduée remplie de mercure, et renversée sur une bassine de fonte contenant aussi du mercure : cette bassine est placée au-dessus d'un foyer ; on entoure l'éprouvette d'un manchon de verre, dans lequel on verse de l'eau ou de l'huile, suivant que le point d'ébullition de la substance est plus ou moins élevé ; tout le système s'échauffe à la fois ; l'excès de la dilatation du liquide sur la dilatation du verre détermine la rupture de l'ampoule ; quand la matière est complétement vaporisée (ce qui arrive nécessairement, pourvu qu'on maintienne quelque temps la cloche à une température supérieure à la température d'ébullition du liquide), le niveau du mercure qui remplissait la cloche s'est abaissé : on note la température t au moyen d'un thermomètre plongé dans le liquide du manchon ; on observe le nombre N de divisions occupées par la vapeur, la hauteur H du baromètre, et la différence h des niveaux du mercure dans la cloche et dans la cuvette de fonte en dehors du manchon.

Soit c la capacité à zéro d'une des divisions de la cloche exprimée en litres, $Nc = V$ est le volume apparent de la vapeur ; k étant le coefficient de dilatation du verre, son volume réel est $Nc\,(1 + kt) = V\,(1 + kt)$, puisque la capacité de chacune des divisions est devenue $c\,(1 + kt)$ à la température t. La force élastique de la vapeur est $H - \frac{h}{1 + \frac{t}{5550}} = h'$, $\frac{h}{1 + \frac{t}{5550}}$ représentant la différence de niveau h observée à $t°$, ramenée à ce qu'elle serait à la température de 0°. On peut calculer le poids d'un même volume d'air à $t°$, et sous la même pression ; on trouve ainsi, k exprimant le coefficient de dilatation du verre et a celui de l'air ($a = 0{,}00367$), que ce poids est :

$$P = \frac{1{,}2937\,V(1 + kt)}{(1 + at)}\,\frac{h'}{0{,}76}$$

En divisant le poids p de la vapeur par P, on a la densité cherchée.

Quand la vapeur dont on veut mesurer la densité est celle d'un liquide qui ne bout qu'à une température supérieure à 100°, le procédé de Gay-Lussac exige que le manchon contienne une huile fixe ; mais au-dessus de 200° l'huile se colore et il devient difficile de lire les divisions de l'éprouvette. On peut alors avoir recours à la méthode de M. Dumas, qui s'applique à tous les cas.

On prend un ballon de verre de 200 à 400 centimètres cubes de capacité, et dont le col recourbé à angle droit est effilé en une pointe très fine. On le pèse plein d'air à la température ambiante t, soit P le poids du verre du ballon et de l'air qu'il contient.

On chauffe le ballon, afin de dilater l'air intérieur, et l'on plonge ensuite la pointe effilée dans le liquide ou le solide préalablement fondu, qu'on veut réduire en vapeur ; la force élastique de l'air du ballon diminuant par le refroidissement, l'action de la pression atmosphérique détermine l'introduction d'une certaine quantité de liquide. Alors on porte le ballon fixé entre deux disques de métal maintenus par un support, dans un bain d'eau, d'huile, ou dans un alliage fusible, suivant que le point d'ébullition de la substance est plus ou moins élevé.

Dès que la température s'est élevée de 30 à 40° au-dessus du point d'ébullition de la substance, limite à laquelle les vapeurs se comportent en général comme des gaz, on ferme la pointe du ballon en dirigeant sur elle le dard du chalumeau, on note en ce moment la température du bain et la pression barométrique. On essuie le ballon, on le laisse

refroidir, et l'on détermine son poids P' qui se compose du poids du verre et du poids de la vapeur contenue dans le ballon.

Pour connaître le volume du ballon, on en brise la pointe sous le mercure, qui doit s'introduire dans le ballon et le remplir complétement si tout l'air a été expulsé par la vapeur.

Lorsqu'on a employé un excès de matière, et que l'opération a été conduite avec soin, la quantité d'air restant dans le ballon n'est qu'une fraction de centimètre cube qu'on peut négliger sans commettre d'erreur sensible.

On verse le mercure dans une éprouvette graduée en centimètres cubes : le nombre de centimètres cubes occupés par le mercure donne la capacité du ballon à la température de l'air ambiant.

Soient donc :

t la température de cet air ;

T la température de la vapeur;

V la capacité du ballon exprimée en fractions de litre à la température t ;

h' la pression atmosphérique.

Supposons en outre qu'il ne reste pas d'air dans le ballon; on détermine la densité cherchée par les calculs suivants.

Le poids de l'air qui remplissait le ballon quand on a fait la première pesée est :

$$\frac{1^{gr},2937\,Vh'}{(1+at)0,76}=\pi.$$

Le poids de l'enveloppe de verre est donc $P-\pi$.

Le poids de la vapeur est par conséquent $P'-(P-\pi)=P'-P+\pi$.

Cette vapeur remplissait à la température T, et sous la pression h', le ballon dont la capacité était devenue par la dilatation :

$$V\left(1+\frac{T-t}{38700}\right).$$

$\frac{1}{38700}$ représente le coefficient de dilatation du verre.

Pour avoir la densité cherchée, il faut donc diviser le poids de cette vapeur par celui de l'air qui remplirait la même capacité, à la même température et sous la même pression.

Ce poids est représenté par :

$$\frac{1,2937\,V\left(1+\frac{T-t}{38700}\right)h'}{(1+aT)\,0,76}$$

Nous appliquerons les calculs précédents à la détermination de la den-

sité de vapeur d'un liquide très volatil : du sulfure de carbone, par exemple.

Données. — Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le poids du ballon plein d'air, ou $P' - P = 0^{gr},3$.

Température de la vapeur, $T = 59°$.

Température de l'air, $t = 12°$.

Pression atmosphérique, $h' = 0^{m},7525$.

Air resté dans le ballon, zéro.

Volume de la vapeur, 190 centimètres cubes $= 0^{l},19$

Poids de l'air contenu dans le ballon à 12° :

$$\pi = \frac{1^{gr},293 \times 0,19 \times 0,7525}{(1 + 12 \times 0,00367)\,0,760} = 0^{g},232984.$$

Poids de la vapeur :

$$P' - P + \pi = 0,532984.$$

Poids de l'air contenu dans le ballon à 59° sous la même pression :

$$\frac{1^{gr},293 \times 0,19 \times 0,7525 \left(1 + \frac{47}{38700}\right)}{(1 + 59 \times 0,00367)\ 0,76} = 0,200193.$$

La densité cherchée est :

$$\frac{0,532984}{0,200193} = 2,662.$$

Depuis longtemps on avait reconnu que les densités prises à 30 ou 40° au-dessus du point d'ébullition de la substance donnent des nombres qui s'accordent parfaitement avec ceux que la théorie indique ; néanmoins quelques anomalies furent signalées plus tard sans qu'on pût en reconnaître la cause. M. Cahours, dans un travail récent sur cette matière, a démontré que ces anomalies ne sont qu'apparentes, et qu'il est facile de les faire disparaître en effectuant ces déterminations à une température plus haute qu'on ne l'avait fait jusqu'alors : à 100 ou 120° quelquefois au-dessus du point d'ébullition. A cette limite, toutes les vapeurs se comportent comme des gaz parfaits et donnent des résultats comparables.

Pour bien faire comprendre l'influence de la température dans ces déterminations, nous donnerons comme exemple la série des nombres obtenus par M. Cahours pour la densité du perchlorure de phosphore à diverses températures. On verra que l'observation donne pour cette den-

sité des nombres qui décroissent jusqu'à une certaine limite quand on opère à des températures de plus en plus élevées. C'est cette valeur limite qu'il faut atteindre, puisque c'est seulement à partir de cet instant que la vapeur se dilate comme un gaz permanent.

Perchlorure de phosphore.

Température.	Densités observées.
182°	5,078
190°	4,985
200°	4,851
230°	4,302
250°	3,991
274°	3,840
288°	3,670
289°	3,690
300°	3,654
327°	3,656
336°	3,656

CORRECTIONS RELATIVES A LA MESURE DU VOLUME DES GAZ.

Le volume des gaz varie avec la pression et avec la température ; il varie aussi quand les gaz sont mis en contact avec un liquide tel que l'eau, parce qu'alors, au bout d'un temps plus ou moins long, ils se saturent de vapeurs dont la tension s'ajoute à la force élastique qui leur est propre. Nous allons examiner successivement l'influence de ces diverses circonstances ; et il nous sera ensuite facile de ramener par le calcul le volume d'un gaz humide observé à une température et sous une pression connues, à ce qu'il serait si ce gaz était sec, à la température zéro, et sous la pression $0^{m},76$. Telles sont, en effet, les circonstances dans lesquelles on est convenu de comparer entre elles les observations faites sur les volumes des gaz.

Influence de la pression.

La loi de Mariotte, suffisamment exacte dans toutes les applications qu'on en peut faire en chimie, peut s'énoncer de cette manière : *La température demeurant la même, les volumes occupés successivement par une même masse de gaz sec sont en raison inverse des pressions qu'elle supporte.*

Pour connaître la pression supportée par un gaz sec contenu dans une éprouvette, on enfonce ou l'on soulève cette éprouvette jusqu'à ce que le niveau soit le même intérieurement et extérieurement. La pression exercée par le gaz intérieur est alors égale à la pression exercée par le gaz

extérieur, c'est-à-dire par l'air atmosphérique. Elle est mesurée par la hauteur barométrique.

Il n'est pourtant pas indispensable d'opérer ainsi ; et l'on pourrait observer la hauteur de la colonne de mercure soulevée dans l'éprouvette au-dessus du niveau du mercure dans la cuvette. Alors la pression exercée par le gaz, augmentée de la pression que représente la colonne de mercure soulevée, fait équilibre à la pression atmosphérique. Comme la pression atmosphérique est aussi équilibrée par la colonne barométrique, il en résulte que la force élastique du gaz est représentée par une colonne de mercure dont la hauteur serait la différence entre la hauteur du mercure dans le baromètre, et la hauteur du mercure dans l'éprouvette.

Supposons qu'on ait reconnu qu'un gaz occupe 120 centimètres cubes sous la pression $0^m,78$, et qu'on demande quel sera son volume sous la pression $0^m,72$; on posera la proportion :

$$0,72 : 0,78 :: 120 : x = \frac{120 \times 78}{72} = 130.$$

Ainsi le gaz occupera 130 centimètres cubes sous cette nouvelle pression. Il est bien entendu que le gaz doit être à la même température pendant les deux observations.

Influence de la température.

Gay-Lussac a reconnu que, la pression demeurant la même, le volume d'un gaz sec augmente d'une même fraction de son volume à zéro pour chaque accroissement de température de 1°.

D'après les recherches récentes de M. Regnault et de M. Magnus, cette fraction n'est pas rigoureusement la même pour tous les gaz, et quand on opère sur un même gaz, elle n'est pas non plus absolument la même, quelle que soit sa densité initiale, et par conséquent la pression qu'il supporte ; mais les différences sont assez faibles pour qu'on puisse les négliger presque toujours. Nous regarderons donc tous les gaz comme se dilatant des 0,00367 de leur volume primitif à zéro pour chaque accroissement de température de 1°, et cela, quelles que soient leur nature et la pression qu'ils supportent, pourvu que cette pression soit constante.

D'après cela un volume de gaz égal à 1, à 0°, devient :

$1 + 0,00367$ ou 1,00367 à 1°
$1 + 2 \times 0,00367$ ou 1,00734 à 2°
$1 + 3 \times 0,00367$ ou 1,01101 à 3°
$1 + 10 \times 0,00367$ ou 1,03670 à 10°

Chaque unité de volume se dilatant également, un volume de gaz éga. à 2, à 0°, devient :

2 fois 1,00367 ou 2(1,00367) à 1°
2 fois 1,00734 ou 2(1,00734) à 2°
2 fois 1,0367 ou 2(1,0367) à 10°

Par conséquent, si le volume d'un gaz est de 53 centimètres cubes à zéro, il sera à 25° :

$$53 \text{ fois } 1 + 25 \times 0{,}00367 = 53(1{,}09175) = 57^{\text{c.c.}}{,}86275$$

On résout tout aussi simplement la question suivante :

Le volume d'un gaz est de 80 centimètres cubes à 10°, quel serait son volume à zéro ?

En effet, si l'on connaissait le volume à zéro que nous appellerons V, en le multipliant par 1,0367, on aurait le volume à 10° ou 80 centimètres cubes ; on a donc :

$$V(1{,}0367) = 80 \text{ c. c.}$$

D'où :

$$V = \frac{80 \text{ c. c.}}{1{,}0367}$$

Nous pouvons maintenant, étant donné le volume 50 centimètres d'un gaz à 15°, trouver son volume à une autre température, par exemple à 12°.

En effet, nous avons vu plus haut que si le volume du gaz est 50 centimètres cubes à 15°, il serait $\frac{50}{1 + 15 \times 0{,}00367}$ à zéro. Or pour passer du volume à zéro au volume à 12°, il faut multiplier par $1 + 12 \times 0{,}00367$. Le volume cherché est donc :

$$\frac{50(1 + 12 \times 0{,}00367)}{1 + 15 \times 0{,}00367}$$

Influence simultanée de la température et de la pression.

Le volume d'un gaz est toujours le même à une température et sous une pression données, de quelque manière que ce gaz ait été amené à se trouver dans ces circonstances. Il est donc évident qu'on peut supposer que les variations de température et de pression se sont faites successivement, et dans un ordre quelconque, et que le résultat sera toujours le même.

Qu'on produise d'abord le changement de pression, la température demeurant la même, on pourra appliquer la loi de Mariotte. Qu'on

effectue ensuite le changement de température, la nouvelle pression demeurant la même, on pourra appliquer la loi de Gay-Lussac. Le gaz se trouvera ramené par ce double changement à la température et à la pression données.

Exemple. — Soient 200 centimètres cubes, le volume d'un gaz sec mesuré à 16° et sous la pression $0^m,72$, on demande quel serait le volume de ce gaz à zéro, et sous la pression $0^m,76$?

Application de la loi de Mariotte. — Supposons que la température demeure égale à 16°, que la pression seule varie, et s'élève de 0,72 à 0,76, on aura :

$$0{,}76 : 0{,}72 :: 200 : x = \frac{200 \times 72}{76}$$

$\frac{200 \times 72}{76}$ est le volume du gaz à 16° sous la pression $0^m,76$.

Application de la loi de Gay-Lussac. — Supposons que la pression demeure égale à $0^m,76$, et que la température seule varie et devienne zéro. Le volume $\frac{200 \times 72}{76}$ deviendra :

$$\frac{200 \times \frac{72}{76}}{1 + 16 \times 0{,}00367}$$

Influence de l'humidité.

Lorsque les gaz sont recueillis ou conservés sur un liquide, et que ce liquide émet des vapeurs en quantité appréciable à la température ordinaire, ces vapeurs se répandent bientôt dans tout l'espace occupé par le gaz. Quand le liquide est en excès, la quantité de vapeur qui se forme dans un espace déterminé ne dépend que de la température, et nullement de la nature du gaz; elle serait encore la même, si cet espace était vide. Sa force élastique atteint toujours une certaine valeur maxima correspondante à la température, et qu'on trouve inscrite dans des tables. On dit alors que l'espace est saturé, que la vapeur a une force élastique ou une tension maxima, qu'elle a son maximum de tension, etc.

En examinant ce qui se passe quand on mélange des gaz et des vapeurs, on a reconnu que si l'on ramène le volume du gaz à être le même que lorsqu'il était sec, la force élastique du mélange est égale à la somme des forces élastiques de la vapeur et du gaz.

Exemple. — On a 300 centimètres cubes de gaz sec mesuré à 10°, et sous la pression $0^m,760$. On introduit dans l'espace où il se trouve une petite quantité d'eau; au bout d'un certain temps, l'espace est saturé de

vapeur d'eau à 10°. Si l'on ramène le mélange à occuper 300 cent. cubes, on trouve que sa force élastique est égale à $0^m,760 + 0^m,009 = 0^m,769$. $0^m,009$ est la tension maxima de la vapeur d'eau à 10°.

Au contraire, si l'on mesure le mélange sous la pression $0^m,760$, cette pression $0^m,760$ est la somme de la force élastique $0^m,009$ de la vapeur et de la force élastique de l'air. Celle-ci est donc $0^m,760 - 0^m,009$ ou $0^m,751$. Or ce gaz mesuré sous la pression $0^m,760$ occuperait 300 centimètres cubes ; par conséquent, mesuré sous la pression $0^m,751$, il doit occuper un volume donné par la proportion :

$$0,751 : 0,760 :: 300 : x.$$

Ce volume du gaz est aussi celui du mélange.

Les questions qu'on a le plus souvent à résoudre dans l'analyse des gaz sont du genre de celle-ci :

On a trouvé 60 centimètres cubes pour le volume d'un gaz saturé d'humidité à 30° et sous la pression $0^m,775$, on demande quel serait le volume de ce gaz s'il était mesuré sec, à la température zéro et sous la pression $0^m,760$?

La tension maxima de la vapeur d'eau à 30° est 31 millimètres; la force élastique réelle du gaz sec est donc $0^m,775 - 0^m,031 = 0^m,744$. Le problème revient dès lors à celui-ci qu'on sait déjà résoudre : On a 60 centimètres cubes de *gaz sec* à 30° et sous la pression $0^m,744$, on demande quel serait son volume à la température zéro et sous la pression $0^m,760$? On trouve :

$$\frac{60 \times 0,744}{0,760\,(1 + 30 \times 0,00367)}$$

FIN DU TOME TROISIÈME.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TOME TROISIÈME.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME TROISIÈME.

